А.С. БОЛГАР
А.Г. ТУРЧАНИН
В.В. ФЕСЕНКО

ТЕРМО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

А. С. БОЛГАР,
А. Г. ТУРЧАНИН,
В. В. ФЕСЕНКО

ТЕРМО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА» КИЕВ—1973

УДК 536

В книге систематизированы исследования по термодинамическим характеристикам карбидов элементов периодической системы в широком интервале температур. Приведены сведения о теплоемкости, избыточной энтальпии, энтропии, термодинамических потенциалах карбидов, а также результаты исследований скорости испарения, давления пара и теплот образования этих веществ. Указанные свойства карбидов обсуждены с учетом природы химической связи в этих соединениях.

Рассчитана на широкий круг научно-технических работников — материаловедов, конструкторов, технологов, металлургов, аспирантов и студентов вузов физико-химических и технических специальностей.

Ответственный редактор
чл.-кор. АН УССР *Г. В. Самсонов*

Рецензенты:
доктора химических наук
В. А. Лавренко, Г. И. Баталин

Редакция химической литературы

Б $\frac{0254-336}{М221(04)-73}$ 48—49—73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Важнейшие элементы научно-технического прогресса — энергетика, автоматизация и механизация производственных процессов, а также новые материалы. Роль последних особенно велика, так как развитие первых двух элементов в большой мере основано на решении проблемы материалов.

Карбиды по своим физическим, физико-химическим, химическим, механическим свойствам могут рассматриваться как материалы, весьма перспективные для нужд новой техники. Их высокие температуры плавления, твердость, повышенная износостойкость, устойчивость по отношению к расплавленным металлам и солям, низкая скорость испарения, удовлетворительные эмиссионные, тепло- и электрофизические свойства обусловили интерес к ним многих исследователей. Это способствовало накоплению обширной, часто разрозненной и противоречивой информации по изучению их свойств и методов синтеза.

Предлагаемая работа посвящена обобщению известных сведений о термодинамических данных (теплоемкости, энтальпии, теплоте образования) карбидов 37 элементов. Большое внимание уделено поведению карбидов при нагреве, поскольку данные о скорости испарения, составе и давлении пара позволяют многое узнать о внутренней природе этого класса веществ.

В отличие от известной монографии Э. Стормса *, в которой обобщены данные зарубежных исследователей о термодинамических характеристиках 12 карбидных систем, в этой книге расширен круг объектов и большое внимание уделено работам советских ученых. В основном приведены результаты экспериментальных работ, выполненных в последние годы. Подробно рассмотрены методики исследования и термодинамические свойства наиболее тугоплавких карбидов, полученных авторами. Сделана попытка объяснить наблюдаемые закономерности изменения свойств карбидов в пределах классификационных групп, а также при переходе от группы к группе в зависимости от особенностей природы элементов, образующих эти соединения.

Чл.-кор. АН УССР *Г. В. Самсонов*

* «Тугоплавкие карбиды». Атомиздат, М., 1970.

ОТ АВТОРОВ

Технический прогресс современной промышленности связан с интенсификацией рабочих процессов и изменением их параметров: увеличением скоростей движения энергетических превращений, ростом рабочих температур. Осуществление таких процессов основано на применении новых материалов, обладающих сложным комплексом физических, химических и физико-химических свойств.

С расширением температурной области использования традиционные высокотемпературные материалы из тугоплавких металлов, графита, окислов во многих случаях перестают удовлетворять предъявляемым к ним требованиям. Создание новых материалов, устойчиво работающих в широком интервале температур при длительном воздействии высокого вакуума и различных сред,— одна из важнейших проблем научно-технического прогресса.

Создание искусственных материалов и выяснение возможных областей их использования связано с исследованием свойств уже известных веществ с целью изучения их внутренней природы и разработки основ получения материалов с заданными свойствами.

Наиболее перспективны из всех тугоплавких соединений — карбиды, особенно переходных металлов и актиноидов. Они обладают самыми высокими температурами плавления, высокой твердостью, хорошей электро- и теплопроводностью, химической стойкостью, а также некоторыми специфическими свойствами — способностью переходить в сверхпроводящее состояние при относительно высоких температурах, высокими эмиссионными характеристиками и др.

В отечественной и зарубежной литературе достаточно полно освещены методы получения карбидов и их основные физические и химические свойства. Однако их термодинамические свойства изучены недостаточно, особенно при высоких температурах.

Значения теплот образования карбидов, величины их энтальпии, теплоемкости и энтропии, приведенные в справочниках, нуждаются в существенной корректировке, так как многие из них получены на образцах сомнительной чистоты или путем необоснованных экстраполяций низкотемпературных результатов в область высоких температур [1—3]. Оригинальные сведения о термодинамических свойствах карбидов разобщены по различным источникам; нет ни одного достаточно полного обзора.

Достоверные сведения о термодинамических свойствах карбидов нужны не только для определения оптимальных режимов работы их в различных узлах новой техники, но и для выяснения направлений высокотемпературных процессов с участием карбидов. Отсюда ясны те требования, которые предъявляются к точности установления этих свойств. Многие карбидные фазы характеризуются как соединения с широкой областью гомогенности, обусловленной, как правило, дефектом углеродной подрешетки. Поэтому, кроме термодинамических свойств

фаз предельного состава, для полной характеристики карбидов нужно знать изменение этих свойств в области гомогенности, (исследовать парциальные характеристические функции твердых растворов, что представляет собой при высоких температурах пока не решенную задачу с точки зрения экспериментальной техники).

В настоящей работе термин «высокая температура» обусловлен не назначением материала или какими-либо отличительными физическими или химическими свойствами веществ, как это обычно принято [4, 5]. Согласно [6], он рассматривается с точки зрения используемых конструкционных материалов и легкости достижения и контроля температуры.

Температуру ниже 1200° считают низкой; материалы и измерительная техника разработаны на основе хорошо известных приемов и способов; температуру 1200—2000° — средней, поскольку в этой области уже ограничено применение обычных материалов; выше 2000° — область высоких температур; для работы в ней необходимы новая техника и новые приемы исследования. Ниже подробно рассмотрим экспериментальные методы измерения термодинамических свойств карбидов при высоких температурах.

Из-за сложности исследуемых фаз в литературе четко не указаны границы применения кинетических методов для нахождения равновесных параметров, поэтому наряду с общими вопросами термодинамики веществ особое внимание было уделено нахождению давления пара над карбидами по скорости испарения и интенсивности ионных токов при масс-спектрометрических измерениях.

В настоящей работе подвергнуты анализу оригинальные данные по термодинамическим свойствам карбидов. В качестве исходных были отобраны исследования, в которых идентифицированы химический и фазовый состав карбидов и указаны примеси. Значительную часть монографии составляют собственные данные авторов, краткие сведения о которых опубликованы в периодической печати.

Кроме чисто термодинамических характеристик в книге изложены результаты исследования испарения карбидов. Они имеют самостоятельное значение, так как дают представление об устойчивости тугоплавких карбидов при высоких температурах в вакууме.

Следует учитывать, что термодинамические свойства, отражая атомно-молекулярную природу карбидов, позволяют определить энергию их химической связи при различных температурах. Это непосредственно связано с химической природой указанных веществ.

Методы современной квантовой химии не позволяют достаточно надежно количественно установить энергию связи таких сложных соединений, как карбиды. Исследование эмпирических закономерностей — пока единственная возможность оценить эту величину в их молекулах и предсказать поведение при высоких температурах еще не изученных частиц этого типа.

Термодинамические свойства карбидов в литературе описаны в достаточной мере [7—16]. Однако с момента их написания опубликованы новые многочисленные данные по термодинамическим характеристикам карбидов. Анализ и критическое обобщение этих материалов составляют основное содержание настоящей работы. Карбиды в них рассматриваются не в порядке возрастания температуры плавления, молекулярного веса или другого свойства, а в соответствии с классификацией, предложенной Г. А. Меерсоном [17] и несколько видоизмененной Г. В. Самсоновым [18].

Согласно этой классификации карбиды можно подразделить на следующие классы:

1) солеобразные, образованные щелочными и щелочноземельными металлами (за исключением бериллия и магния);

2) ковалентные (бора и кремния) и ковалентно-ионные (бериллия, магния, алюминия);

3) металлоподобные, образованные переходными металлами. К этой группе относятся карбиды, представляющие фазы внедрения;

4) типа Fe_3C, имеющие структуры, близкие к фазам внедрения;

5) со сложным характером химической связи, образуемые редкоземельными металлами и актиноидами.

Прямых данных о природе химической связи для большинства карбидов нет, поэтому классификация основана на комплексе физических и химических свойств. Она может быть полезна и для сопоставления термодинамических свойств этих веществ.

Кроме соединений с высокой температурой плавления, мы рассмотрели термодинамические свойства и нетугоплавких карбидов, а также реакции образования всех известных газообразных карбидов. Эти данные могут быть полезны при выяснении химической природы рассматриваемых соединений.

Глава I написана д-ром хим. наук В. В. Фесенко, глава II — д-ром хим. наук В. В. Фесенко и канд. хим. наук А. Г. Турчаниным, глава III — канд. хим. наук А. Г. Турчаниным, главы IV и V — канд. хим. наук А. С. Болгаром, глава VI — д-ром хим. наук В. В. Фесенко при участии канд. хим. наук А. С. Болгара.

ГЛАВА I

ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Основная термодинамическая функция, характеризующая переход вещества из одного состояния в другое, в пределах термодинамической системы — изменение внутренней энергии ΔU, которое в соответствии с первым законом термодинамики при постоянном объеме ($V = \text{const}$) равно количеству тепла, выделяемому или поглощаемому системой

$$\Delta U = q. \tag{I.1}$$

При постоянном давлении ($p = \text{const}$) поглощаемое или выделяемое тепло равно изменению энтальпии системы

$$q = \Delta H = \Delta U - p\Delta V, \tag{I.2}$$

где ΔV — изменение объема системы.

Если веществу передать тепло, нагревая его от T_1 до T_2 при постоянном объеме, то изменение внутренней энергии $U_{T_2} - U_{T_1}$ аналогично нагреву вещества при постоянном давлении и приводит к изменению энтальпии $H_{T_2} - H_{T_1}$.

Изменение внутренней энергии ($V = \text{const}$) или энтальпии ($p = \text{const}$) при изменении температуры является теплоемкостью вещества при постоянном объеме или давлении, соответственно

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p. \tag{I.3}$$

Интегрируя эти выражения в пределах от T_2 до T_1, получим

$$U_{T_2} - U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \tag{I.4}$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \tag{I.5}$$

Таким образом, тепловой эффект характеризует изменение внутренней энергии или энтальпии химических процессов при постоянной температуре, а также изменение внутренней энергии, или энтальпии, вызванное нагревом вещества. Оба эти процесса объединяются формулами Кирхгофа

$$\Delta U_{T_1} = \Delta U_{T_2} - \Delta (U_{T_2} - U_{T_1}), \tag{I.6}$$

или

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2} - \Delta (H_{T_2} - H_{T_1}). \tag{I.7}$$

С учетом (I.3—I.5) эти выражения можно записать

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT, \quad (I.8)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (I.9)$$

где ΔC — разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

В дальнейшем будем рассматривать процессы при постоянном давлении. Мера наиболее предпочтительного состояния вещества в изолированной системе — энтропия S

$$S = k \ln W, \quad (I.10)$$

где k — константа Больцмана; W — термодинамическая вероятность.

При постоянных температуре и давлении и протекании обратимых процессов

$$dS = \frac{dH}{T}. \quad (I.11)$$

Учитывая температурную зависимость dH, для изменения энтропии можно получить

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T. \quad (I.12)$$

В соответствии с постулатом Планка, при $T = 0$, $S = 0$ это уравнение дает возможность определить абсолютное значение энтропии вещества, измеряя их теплоемкость от T_0 до T. Из выражений (I.4), (I.5), (I.8), (I.9), (I.12) следует, что теплоемкость вещества — одна из важнейших термодинамических характеристик, поэтому остановимся подробнее на рассмотрении этого свойства.

Если идеальный газ при повышении температуры на dT поглощает теплоту, то его внутренняя энергия (при $V = \text{const}$) возрастает на величину ΔU, равную приросту кинетической энергии, тогда

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R. \quad (I.13)$$

Согласно (I.2) и (I.3), теплоемкость идеального газа при постоянном давлении

$$C_p = \frac{5}{2} R. \quad (I.14)$$

В случае существования другого вклада в энергию, кроме кинетической, например, потенциальной, C_V будет больше. Это наблюдается в газах, состоящих из молекул, которые обладают энергией вращения и колебания

$$C = C_V + C_{вр} + C_{кол}, \quad (I.15)$$

где $C_{вр}$ и $C_{кол}$ — теплоемкость, обусловленная вкладом вращательной и колебательной энергии, соответственно.

Теплоемкость простых газов рассчитывают по молекулярным константам методами статистической термодинамики.

Энергетический спектр твердых тел значительно сложнее, чем газов, поэтому расчет теплоемкости твердых тел связан с большими трудностями. До настоящего времени единого метода расчета теплоемкости твердых тел не существует.

Теплоемкость твердого тела в общем случае можно представить в виде

$$C = C_V + \gamma T + C_\alpha + C_\beta + C_\delta, \quad (I.16)$$

где C_V — теплоемкость решетки; γ — температурный коэффициент теплоемкости вырожденного электронного газа; C_α — вклад в теплоемкость, определяемый различием $C_p - C_V$; C_β — составляющая теплоемкости, обусловленная превращениями в твердом теле в широком температурном интервале; C_δ — вклад в теплоемкость, вносимый энергией образования и концентрацией термических вакансий.

Если твердое тело представляет собой одноатомные или двухатомные кристаллы с близкой атомной массой, то зависимость теплоемкости от температуры удовлетворительно описывается формулой Дебая

$$C_V = \mathrm{D}\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right), \quad (I.17)$$

где D — функция Дебая; θ_D — дебаевская характеристическая температура.

Если массы атомов для двухатомных кристаллов значительно отличаются, то для определения теплоемкости решетки можно использовать выводы теории Борна — Кармана, в соответствии с которыми решеточная часть теплоемкости бинарных соединений

$$C_V = \mathrm{D}\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right) + E\left(\frac{\theta_E}{T}\right). \quad (I.18)$$

Первая часть (I.18) представляет усредненную функцию Дебая, характеризующую упругие свойства кристалла, а вторая — состоит из функции Эйнштейна, отражающей колебание атомов с постоянной частотой.

Электронный вклад в теплоемкость γ обычно определяют при гелиевых и водородных температурах, когда теплоемкость

$$C_V = 464{,}5\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^3 + \gamma T. \quad (I.19)$$

Если это выражение переписать в виде

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + AT^2, \quad (I.20)$$

то график зависимости C_V/T от T^2 должен представлять прямую линию, пересечение ее путем экстраполяции с осью абсцисс дает

величину γ, а наклон прямой — величину $A = \frac{464,5}{\theta_D}$, следовательно θ_D. Используя простые модели металлов, теплоемкость электронного газа можно вычислить теоретически. Для этого нужно знать концентрацию свободных электронов и температуру Ферми, при которой снимается вырождение электронного газа.

Член C_α обусловлен термическим расширением твердого тела, вызванного ангармоничностью колебаний атомов.

В общем случае

$$C_\alpha = \delta\beta T, \tag{I.21}$$

где $\delta = \frac{dV}{dt}$ — коэффициент термического расширения; $\beta = \frac{dP}{dt}$ — термическая сжимаемость.

В связи с тем, что δ и β сами зависят от температуры, значение C_α имеет сложную зависимость от температуры. Из анализа экспериментальных данных следует, что в широком интервале температур

$$C_\alpha = \alpha T^{3/2}, \tag{I.22}$$

где α — эмпирический коэффициент [19].

Член C_β представляет вклад в теплоемкость, обусловленный фазовыми переходами первого и второго рода (например, при магнитном упорядочении на кривых зависимости теплоемкости от температуры появляется λ-пик) или электронными переходами, когда электронные уровни атомов или ионов, образующих соединения, незначительно отличаются от энергии основного состояния. Зная структурные и магнитные свойства исследуемых веществ, а также электронные энергетические уровни атомов и ионов в этом веществе, можно вычислить C_β.

Необходимо отметить, что при температурах, близких к температурам плавления, в твердом теле появляются термические вакансии. При этом кристаллическая решетка приобретает дополнительную энергию, пропорциональную энергии образования вакансий и их концентрации, что приводит к возрастанию теплоемкости кристалла на величину

$$C_\delta = \frac{U^2 A}{T^2} e^{-\frac{U}{RT}}, \tag{I.23}$$

где U — энергия активации вакансий; A — энтропийный множитель, определяющий их концентрацию.

Такое увеличение энергии связано не с наличием вакансий, а с температурной зависимостью их концентраций [20]. Если известны A и U, то можно вычислить C_δ при разных температурах. Зная C_δ, рассчитывают энергию активации и концентрацию термических вакансий.

Для этого уравнение (I.23) дифференцируют по температуре и определяют значение избыточной энтальпии, затраченной на образование термических вакансий

$$\Delta (H_{T_2} - H_{T_1}) = UAe^{-\frac{U}{RT}}. \tag{I.24}$$

Прологарифмировав это выражение, получим уравнение прямой линии, угол наклона которой в координатах $\ln \Delta (H_{T_2} - H_{T_1})$ — $1/T$ дает значение U, а зная эту величину, легко вычислить A.

Таким образом, оценив вклад каждой составляющей теплоемкости твердого тела, можно найти общую теплоемкость и зависимость ее от температуры в широком температурном интервале.

Основной параметр, определяющий равновесие в закрытых системах,— изменение изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T. \tag{I.25}$$

Зависимость ΔG от давления (летучести) находят по уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta G_T = RT\left(\ln \frac{\Pi p_i'}{\Pi p_i} - \ln K_p\right), \tag{I.26}$$

где K_p — константа равновесия, равная отношению произведений равновесных давлений (летучестей) продуктов реакции и исходных веществ; $\frac{\Pi p_i'}{\Pi p_i}$ — отношение произведений давлений (летучестей) исходных начальных и конечных продуктов.

Если начальные условия выбрать так, что $\Pi p_i'/\Pi p_i = 1$, то

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \tag{I.27}$$

где ΔG_T^0 — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала.

Для стандартного состояния веществ, участвующих в реакции, выражение (I.25) запишется

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \tag{I.28}$$

Зависимость ΔG_T^0 от температуры определяем температурной зависимостью ΔH_T^0 и ΔS_T^0 (I.9, I.12). Однако такой метод расчета не нашел широкого применения из-за громоздкости, особенно, когда вещества при нагреве претерпевают структурные, магнитные и другие превращения.

В настоящее время для расчета стандартных изобарных потенциалов используют метод приведенных потенциалов (функций свободной энергии):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\Phi_T'', \tag{I.29}$$

где $\Delta\Phi_T''$ — разность приведенных потенциалов конечных и начальных продуктов реакции.

В свою очередь

$$\Phi_T'' = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T}. \tag{I.30}$$

Для всех одноатомных и большого количества двух- и трехатомных газов Φ_T'' рассчитана методами статистической

термодинамики [21—24]. Для твердых и жидких веществ Φ_T находят из (I.30) измерением энтальпии и оценки энтропии этих веществ в широком интервале температур.

Обычно значения Φ_T'' при различных температурах сведены в таблицы, по которым можно вычислить $\Delta\Phi_T''$. Часто вместо Φ_T'' используют значения Φ_T'

$$\Phi_T' = S_T - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T}, \qquad (I.31)$$

или

$$\Phi_T' = \Phi_T'' - \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T}. \qquad (I.32)$$

Таким образом, значение ΔG_T^0 при заданной температуре рассчитывают на основании третьего закона термодинамики с помощью стандартного теплового эффекта процесса ΔH_{298}^0 и значений $\Delta\Phi_T''$. Эту же величину можно получить, используя уравнения изотермы Вант-Гоффа, основанные на втором законе термодинамики (I.26), определив константу равновесия K_p при заданной температуре.

На практике приведенные формулы обычно применяются для расчета теплот процессов. При использовании второго закона термодинамики находят зависимость K_p от T

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \qquad (I.33)$$

Интегрирование (I.33) в пределах от K_1 до K_2 и от T_1 до T_2 при условии, что в области температур $T_2 - T_1$ тепловой эффект ΔH_T^0 является постоянным, приводит к

$$\Delta H_T^0 = \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \ln \frac{K_2}{K_1}. \qquad (I.34)$$

Учитывая (I.7), получим значение ΔH_{298}^0. Такой метод оценки теплот процессов не требует определений абсолютных значений давлений пара или констант равновесия. Для этой цели достаточно знать пропорциональные им величины (если эта пропорциональность сохраняется в исследуемом температурном интервале).

По третьему закону термодинамики для стандартной теплоты процесса можно записать

$$\Delta H_{298}^0 = T\Delta\Phi_T'' - RT \ln K_p. \qquad (I.35)$$

Этот метод обладает большей точностью, так как в него входят не разности температур и логарифмов константы равновесия, а их абсолютные значения. Что касается величины $\Delta\Phi_T''$, то она, как правило, незначительно зависит от температуры.

Резюмируя рассмотренные соотношения, отметим, что тепловой эффект процесса (образования или разложения карбида) можно найти по трем законам термодинамики.

Первый закон использует теплоты сгорания или растворения (окончательный результат находят комбинированием полученных величин на основании закона Гесса), второй — зависимость константы равновесия от температуры (с применением формулы Кирхгофа для приведения установленных значений к стандартным условиям), третий — значения константы равновесия и приведенные потенциалы.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ

Оценка термодинамических свойств карбидов при высоких температурах часто осуществляется путем измерения давления пара. В настоящей работе мы не делаем различия в терминах «испарение и сублимация, газ и пар», тогда как при изучении карбидов следовало бы пользоваться только терминами сублимация и пар, так как рассматриваются испарение твердых веществ и давление пара над ними при температурах, значительно ниже критических.

Равновесие в системе твердое тело — пар

В исследованиях испарения тугоплавких карбидов в равновесных условиях мы имеем дело с равновесием в гетерогенной системе между фазами твердое тело — пар, которое подчиняется правилу фаз Гиббса

$$f = k + 2 - \Phi, \qquad (I.36)$$

где f — вариантность системы — число независимых параметров, определяющих состояние системы; k — число независимых компонентов; Φ — число фаз в системе.

При нагреве карбидов в вакууме, в зависимости от природы этих соединений, имеет место сублимация (в виде простых молекул или полимеров) или диссоциация вещества, сопровождаемая сублимацией летучих составляющих. Для некоторых карбидов эти процессы могут происходить одновременно.

Еще более сложная картина наблюдается при испарении фаз переменного состава, когда содержание углерода в твердом соединении непрерывно изменяется при нагреве или происходит взаимодействие исследуемого карбида в твердой или жидкой фазе с металлом или углеродом, образовавшимся в результате термической диссоциации карбида. При этом газовая фаза может состоять из паров углерода, металла и их соединений. Для термодинамического анализа процессов испарения и диссоциации карбидов рассмотрим несколько примеров наиболее вероятных реакций, наблюдаемых при нагреве этих соединений в вакууме,

$$n\,\text{MeC}_{\text{тв}} = (\text{MeC})_{n\,\text{газ}}, \qquad n = 1, 2, 3 \ldots \qquad (I.37)$$

$$\text{MeC}_{\text{тв}} = \text{Me}_{\text{тв}} + \text{C}_{\text{газ}}, \qquad (I.38)$$

$$\text{MeC}_{\text{тв}} = \text{Me}_{\text{газ}} + \text{C}_{\text{тв}}, \qquad (I.39)$$

$$MeC_{тв} = Me_{газ} + C_{газ}, \quad (I.40)$$

$$MeC_{тв} = xMe_{газ} + xC_{газ} + (1 - x)\, MeC_{газ}, \quad (I.41)$$

$$MeC_{тв} = (MeC_{1-x})_{тв} + xC_{газ}. \quad (I.42)$$

Из уравнений (I.37, I.40, I.41) видно, что эти системы состоят из одного компонента (MeC) и двух фаз (твердой и газообразной), следовательно в соответствии с (I.36) $f = 1$ и давление пара зависит только от температуры. Аналогичный вывод получаем для систем (I.38) и (I.39). Они состоят из трех фаз (твердые карбид и углерод (или металл) и газ) и двух компонентов. И в этом случае $f = 1$. Так как в рассмотренных системах твердые растворы не образуются, а давление пара не превышает 1 *атм*, то можно принять, что летучести равны парциальным давлениям, а твердые фазы находятся в стандартном состоянии. Тогда выражение для константы равновесия для (I.38) и (I.39) можно записать

$$K_p = P_{MeC}, \quad (I.43)$$

для систем (I.40) и (I.41) соответственно

$$K_p = P_{Me}P_C, \quad (I.44)$$

$$K_p = P^x_{Me}P^x_C P^{1-x}_{MeC}. \quad (I.45)$$

К реакциям этого класса относят реакции термического диспропорционирования, когда сложное соединение диссоциирует на более простое и пар, например

$$Me_2C_{тв} = MeC_{тв} + Me_{газ}. \quad (I.46)$$

Этот тип равновесия также относится к моновариантному, так как газовая фаза находится в равновесии с двумя твердыми, которые не образуют между собой растворов. В отличие от (I.37)—(I.41) реакция (I.42) представляет пример испарения фазы переменного состава. Поскольку эта система состоит из двух компонентов и двух фаз, то ее вариантность равна двум. Следовательно, давление пара зависит не только от температуры, но и от состава фаз. При испарении подобных систем, как видно из уравнения реакции (I.42) (x — переменная величина), в течение процесса испарения изменяются состав фаз и давление пара.

Определение термодинамических свойств карбидов в области гомогенности путем испарения является разделом термодинамики растворов при высоких температурах. В связи с большой экспериментальной сложностью решение этой задачи не привело пока к положительным результатам.

Для того чтобы система с фазами переменного состава была моновариантной, необходимо в нее внести дополнительно избыток чистой фазы, например, вести испарение карбидов при наличии чистого углерода. Тогда при высоких температурах образуются насыщенные твердые растворы постоянного состава, число фаз в этом случае равно трем, компонентов — двум и вариантность — единице.

Состав фаз фиксирован, и давление пара зависит только от температуры. Константа равновесия для таких систем выражается уравнением (I.43).

Таким образом, определив давление пара в моновариантной системе, можно оценить константу равновесия испарения карбида при различных температурах и, используя уравнения (I.33) и (I.35), рассчитать стандартную теплоту испарения (I.37) или диссоциации (I.38)—(I.41) карбида. Как следует из приведенного материала, карбиды могут испаряться конгруэнтно, когда отношения атомных долей в твердой фазе и паре равны

$$\left(\frac{N_{Me}}{N_C}\right)_{тв} = \left(\frac{N_{Me}}{N_C}\right)_{газ}, \quad (I.47)$$

где N — атомная доля металла или углерода. Так как

$$\frac{N_{Me}}{N_C} = \frac{n_{Me}}{n_C}, \quad (I.48)$$

где n — число полей металла или углерода, то с учетом закона Дальтона, условие конгруэнтного испарения можно записать

$$\left(\frac{N_{Me}}{N_C}\right)_{тв} = \frac{P_{Me}}{P_C}. \quad (I.49)$$

Для рассмотренного простейшего случая монокарбидов

$$P_{Me} = P_C. \quad (I.50)$$

При инконгруэнтном испарении давление паров металла и углерода не равны. В этом случае, в зависимости от того, какое вещество переходит в паровую фазу — металл или углерод, давление пара над твердыми углеродом или металлом будет соответствовать равновесному давлению пара над чистым веществом.

Как будет показано в дальнейшем, карбид вольфрама, например, испаряется инконгруэнтно в соответствии со схемой *

$$WC_{тв} = W_{тв} + C_{газ}, \quad (I.51)$$

а инконгруэнтное испарение карбида титана соответствует другой реакции

$$TiC_{тв} = Ti_{газ} + C_{тв}. \quad (I.52)$$

Над твердыми вольфрамом для (I.51) и углеродом (I.52) давление пара соответствует равновесному давлению над чистыми элементами. Если оно ниже, то вольфрам и углерод должны переходить в газовую фазу, что в конечном счете приведет к конгруэнтному испарению.

Таким образом, при конгруэнтном испарении давление пара P

* Для простоты полимерные молекулы углерода не учитываются.

углерода (или металла) должно быть ниже, чем давление пара P^0 над чистыми элементами

$$\frac{P}{P^0} < 1, \quad (I.53)$$

при этом обязательно нужно учитывать равенство (I.50). Пренебрежение последним может привести к некорректным выводам [14].

До сих пор мы рассматривали реакции при наличии в газовой фазе атомов. Как показали масс-спектрометрические исследования последних лет, газовая фаза над некоторыми карбидами наряду с атомами содержит в паре молекулы. Кроме того, известно, что углерод в газовой фазе также образует сложные молекулы [25]. Ниже будет показано, что при исследовании испарения карбидов углерод в газовой фазе находится преимущественно в атомарном состоянии, поэтому мы не учитывали полимерных молекул углерода.

Коротко остановимся на методах определения числа молей, когда в паре наряду с атомами находятся молекулы карбидов. Пусть над карбидом $MeC_{тв}$ в паре молекулы MeC и атомы C и Me. Тогда N_{MeC}, N_{Me} и N_C — соответствующие им атомные доли. Константа равновесия такой реакции

$$K_p = P_{MeC} P_C P_{Me}. \quad (I.54)$$

Как следует из стехиометрии реакции,

$$\frac{N_{MeC}}{N_{Me}} = \frac{P_{MeC}}{P_{Me}} = \frac{N_{MeC}}{N_C} = \frac{P_{MeC}}{P_G}. \quad (I.55)$$

С другой стороны

$$N_{MeC} + N_{Me} + N_C = 1. \quad (I.56)$$

Сопоставив (I.55) и (I.56), получим

$$N_{Me} = \frac{1}{P_{MeC} : P_{Me} + 2}; \quad N_{MeC} = 1 - 2N_{Me}. \quad (I.57)$$

Так как

$$K_p = K'K'', \quad (I.58)$$

где $K' = P_{MeC}$, а $K'' = P_{Me}P_C = P_{Me}^2$, то, оценив K' и K'' из опыта или расчетным способом, можно вычислить P_{MeC}/P_{Me}, следовательно, N_{Me}, N_C, N_{MeG}.

Определение давления пара по скорости испарения

До сих пор мы рассматривали равновесие в системе твердое тело — пар и применяли к нему законы классической термодинамики. Такое равновесие достигается при испарении вещества в закрытых камерах при постоянной температуре. Однако в общем случае испарение вещества в высоком вакууме — стационарный процесс. Но, как показали еще Герц [26], Кнудсен [27] и Ленгмюр [28], при определенных условиях по скорости испарения можно найти равновесный параметр системы — давление насыщенного пара.

Действительно, если нагреть вещество при постоянной температуре в замкнутой ячейке, то благодаря тому, что в такой системе скорость испарения равна скорости конденсации, давление пара в ячейке будет постоянно. Поскольку последнее обусловлено передачей импульса молекул единице ее поверхности за единицу времени, то, определив из кинетической теории газов число столкновений молекул с поверхностью, можно легко рассчитать давление пара. Если принять, что молекулы пара внутри ячейки не сталкиваются, т. е. длина свободного пробега молекул по крайней мере на порядок больше размеров ячейки (молекулярный режим испарения), то количество испаряющихся молекул соответствует числу молекул, столкнувшихся с поверхностью.

Для определения давления пара в ячейке прорезают узкую щель или отверстие с известной площадью (метод Кнудсена) и по скорости испарения в высоком вакууме находят сколько молекул прошло через это отверстие. Иными словами, рассчитывают количество молекул, которые ударились бы о поверхность ячейки, равную площади щели или отверстия, за единицу времени.

Давление пара P определяют по формуле Герца — Кнудсена

$$P = n'(2\pi RTM)^{1/2}, \quad (I.59)$$

где n' — скорость испарения (число молей, испарившихся с единицы поверхности за 1 *сек*); R — универсальная газовая постоянная; M — молекулярный вес пара; T — абсолютная температура.

Наличие отверстия в ячейке с веществом должно привести к нарушению равновесия конденсированная фаза — пар. Степень отклонения от равновесия, т. е. разница между давлением насыщенного пара и давлением, найденным по методу Кнудсена, зависит от соотношения площади, с которой происходит испарение, и отверстия в эффузионной ячейке. В принципе всегда можно подобрать такие размеры отверстия, чтобы нарушение равновесия было минимальным и давление пара близко к насыщенному.

Следует иметь в виду, что нарушение равновесия наблюдается только для случаев, когда переход из конденсированной фазы в пар и обратно связан с затруднениями, в результате чего пар над поверхностью вещества сильно недосыщен или пересыщен. При отсутствии препятствий испарению использование ячеек с большими отверстиями, даже применение открытых тиглей (метод Ленгмюра), дает возможность по скорости испарения в высоком вакууме найти давление насыщенного пара. Это обусловлено тем, что при молекулярном режиме испарения скорость, с которой молекулы покидают конденсированную фазу в открытом тигле, равна скорости испарения в закрытой ячейке, так как при малых давлениях она не зависит от наличия окружающего пара и равна скорости испарения в вакууме.

Однако если существуют препятствия испарению, то наблюдаемое давление, определенное по скорости испарения с открытой по-

верхности, ниже равновесного и тогда в (I.59) вводят коэффициент испарения (α), учитывающий эту разницу

$$P^0 = \frac{n'}{\alpha}(2\pi RTM)^{1/2}, \qquad (I.60)$$

$$\alpha = \frac{P}{P^0}, \qquad (I.61)$$

где P и P^0 — наблюдаемое и равновесное давление пара, соответственно.

Если $\alpha = 1$, то никаких затруднений для перехода молекул из конденсированной фазы в пар и обратно нет, и тепловой эффект испарения, как всякого обратимого процесса, равен

$$\Delta H_T^0 = E_1 - E_2, \qquad (I.62)$$

где E_1 — энергия активации испарения; E_2 — энергия активации конденсации.

При односторонних процессах, когда все испарившиеся молекулы конденсируются на холодной поверхности,

$$\Delta H_T^0 = E_1, \qquad (I.63)$$

т. е. энергия активации испарения равна теплоте этого процесса. Если $\alpha \neq 1$, то для преодоления энергетического барьера, обусловленного препятствиями испарению, необходима дополнительная энергия активации.

Не останавливаясь подробно на таких причинах, затрудняющих испарение, как рельеф и чистота поверхности, чистота образцов, давление остаточных газов, влияние которых на процесс испарения можно учесть, отметим два основных фактора, определяющих характер испарения вещества и связанных с изменением энергетического состояния молекул при переходе из конденсированной фазы в пар.

Коэффициент испарения не равен единице, если над соединением преобладает сложный состав пара (димеры и более сложные молекулы), и при конгруэнтном испарении, сопровождаемом диссоциацией.

Для остальных случаев, в пределах ошибок опыта (10—20%), при высоких температурах $\alpha = 1$. Это справедливо для большинства металлов, бора, кремния. Если состав пара определяется от молекулярной составляющей (например, при испарении чистого углерода), то $\alpha \neq 1$. Это же относится к SiC, GeC и др.

Как отмечалось, $\alpha \neq 1$ при конгруэнтном испарении, сопровождаемом диссоциацией, несмотря на то, что пар состоит из атомов (это проявляется еще больше, когда при диссоциации образуются молекулы).

Для общего случая конгруэнтного испарения бинарного соединения

$$Me_xC_y = xMe_{газ} + yC_{газ}, \qquad (I.64)$$

в связи с тем, что состав твердой фазы не изменяется, молярные скорости испарения относятся как числа молей

$$\frac{n'_{Me}}{n'_C} = \frac{x}{y}. \qquad (I.65)$$

Тогда для реакции (I.64) уравнение (I.60) запишется как

$$\frac{n'_{Me}}{n'_C} = \frac{\alpha_{Me}\cdot P^0_{Me}}{\alpha_C\cdot P^0_C}\left(\frac{M_{Me}}{M_C}\right)^{1/2}. \qquad (I.66)$$

Как уже отмечалось ранее, при равновесии

$$\frac{P^0_{Me}}{P^0_C} = \frac{x}{y}. \qquad (I.67)$$

Следовательно, с учетом (I.65) уравнение (I.66) будет иметь вид

$$\frac{\alpha_{Me}}{\alpha_C} = \left(\frac{M_{Me}}{M_C}\right)^{1/2}. \qquad (I.68)$$

Многие исследователи, как правило, принимают, что $\alpha_{Me} = \alpha_C$, в частности это относится к [29—31], в которых на основании анализа уравнения (I.66) сделаны ошибочные выводы. К сожалению, в своих ранних работах мы также не всегда учитывали условие (I.68), что привело в некоторых случаях к неправильным расчетам величины давления пара [15].

В связи с тем, что рассчитать теоретические коэффициенты испарения таких сложных веществ, как тугоплавкие соединения, пока невозможно, метод Ленгмюра при определении равновесного давления пара над ними при $\alpha \neq 1$ становится неприменим.

Коэффициент испарения можно найти, если известны приведенные потенциалы Φ''_T и стандартный тепловой эффект ΔH^0_{298} рассматриваемого процесса. Действительно, если в уравнение (I.35) для реакции (I.64)

$$\Delta H^0_{298} = T\Delta\Phi''_T - RT\ln(P^0_{Me})^x(P^0_C)^y \qquad (I.69)$$

в левую и правую части подставить значение $RT\ln\alpha^x_{Me}\alpha^y_C$, то получим

$$\Delta H^*_{298} = T\Delta\Phi''_T - RT\ln P^x_{Me}P^y_C, \qquad (I.70)$$

где ΔH^*_{298} — наблюдаемый стандартный тепловой эффект реакции (I.64), а P_{Me} и P_C — наблюдаемые (неравновесные) давления пара.

Определив методом Ленгмюра P_{Me} и P_C, зная $\Delta\Phi''_T$ и рассчитав ΔH^*_{298}, вычитая из нее ΔH^0_{298}, находим

$$-RT\ln\alpha^x_{Me}\cdot\alpha^y_C = \Delta H^*_{298} - \Delta H^0_{298}. \qquad (I.71)$$

Если вместо парциальных давлений использовать общее давление $P_{общ} = P_{Me} + P_C$, то общий коэффициент испарения

$$\alpha_0 = \frac{P}{P^0_{общ}}, \qquad (I.72)$$

где P — общее наблюдаемое давление над Me_xC_y. В свою очередь

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{Me}x + \alpha_C y}{x + y}. \qquad (I.73)$$

Таким образом, зная парциальные коэффициенты, можно определить общий коэффициент, который для рассмотренных случаев не будет равен единице.

ГЛАВА II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДОВ

Для полного описания термодинамических свойств карбидов необходимо располагать по крайней мере двумя термодинамическими функциями: теплотой образования карбида при какой-либо температуре и зависимостью теплоемкости от температуры во всем интервале температур от абсолютного нуля до предельной температуры существования карбидов.

Знание этих величин не избавляет от необходимости измерения других термодинамических свойств, например давления пара, теплот превращений и т. п., однако задача термодинамического исследования, заключающаяся в выявлении направления и условий равновесия протекающих в системе процессов, может быть выполненной, когда известны упомянутые функции.

Существует два типа определения термодинамических свойств веществ — прямые и косвенные. К прямым относятся калориметрические методы измерения энтальпий образования и теплоемкости (энтальпии) веществ, все остальные — к косвенным, так как дают возможность получить данные об энтальпии расчетным путем, используя связь ее с другими термодинамическими характеристиками.

Отметим, что косвенные методы не всегда уступают в точности прямым. Так, значение теплоемкости газов, рассчитанное по молекулярным константам, значительно точнее калориметрических данных. К сожалению, этого нельзя сказать о термодинамических свойствах твердых веществ, особенно при высоких температурах.

Для исследования теплот процессов или теплот образования не существует универсального метода. При высоких температурах эти величины находят из зависимости давления пара или пропорциональной ей величины от температуры, а при средних и низких — используются калориметрические методы. Наиболее распространенными являются методы сжигания карбидов в кислороде, хлоре или фторе.

В последние годы применяются методы электродвижущих сил и методы гетерогенных равновесий, однако из-за экспериментальной сложности они не нашли широкого использования для определения термодинамических свойств карбидов даже в области средних температур.

Теплоемкость карбидов при низких температурах измеряют

адиабатическим калориметром с высокой точностью. При средних и высоких температурах методом смешения определяют энтальпию вещества, из значений которой затем рассчитывают теплоемкость. Данные по теплоемкости, полученные таким способом, не отличаются высокой точностью.

Рассмотрим более подробно экспериментальные методы исследования термодинамических свойств карбидов.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА НАД КАРБИДАМИ

Для исследования давления пара веществ при средних и высоких температурах нашли наиболее широкое применение методы определения давления пара веществ по скорости испарения в вакууме — методы Кнудсена и Ленгмюра.

Использование этих классических методов связано с некоторыми трудностями, зависящими, в первую очередь, от взаимодействия образцов с материалами аппаратуры, летучестью этих материалов, стабилизации и точного измерения температуры, термоизоляции, достижения высокого вакуума.

Принципиального различия между методами Кнудсена и Ленгмюра нет. Если удается осуществить при высоких температурах метод Кнудсена, т. е. определить скорость испарения вещества из эффузионной ячейки, то для реализации метода Ленгмюра достаточно раскрыть ячейку или провести испарение с открытой поверхности образцов. При высокой температуре наиболее целесообразно измерять скорость испарения по изменению веса ячеек, тиглей или образцов. Так как поверхность последних намного превышает площадь эффузионного отверстия, то метод Ленгмюра можно применять для более низких давлений, чем метод Кнудсена. Следовательно, если создана установка для определения давления пара по методу Кнудсена, то на ней всегда можно проводить опыты по испарению с открытой поверхности, но не всегда наоборот. Однако диффузионный метод по сравнению с методом испарения с открытой поверхности имеет те преимущества, что он позволяет находить по скорости испарения непосредственно давление насыщенного пара, так как в этом методе не нужно знать коэффициента испарения.

Действительно для метода Кнудсена

$$P = G\,(2\pi RT/M)^{1/2}, \qquad (II.1)$$

где G — скорость испарения, *г/см²·сек*.

Это выражение справедливо для случаев, когда используются идеальные эффузионные ячейки,— отверстия в диафрагме с предельно тонкими стенками. При эффузии через реальные отверстия общее число молекул, покидающих ячейку, меньше, чем в предельном случае, так как по краям эффузионного канала происходят столкновения молекул. Поэтому при расчетах давления пара по эффузии через реальные отверстия в уравнение (II.1) вводится поправочный множитель K — коэффициент Клаузинга [32], учитывающий отражение молекул во внутрь испарителя, т. е. сопротивление отверстия молекулярному потоку пара,

$$P = \frac{\Delta m}{44{,}33aK\tau}(T/M)^{1/2}, \qquad (II.2)$$

где Δm — количество испарившегося вещества, *г*; a — площадь эффузионного отверстия, *см²*; τ — время нагрева при постоянной температуре, *сек*.

Коэффициент K зависит только от радиуса r и толщины стенок l отверстия. Для его вычисления, кроме таблиц Клаузинга, можно пользоваться эмпирической формулой (для l/r от 0 до 1,5).

$$K = \frac{1}{1 + 0{,}5l/r}. \qquad (II.3)$$

По (II.2) давление пара рассчитывают только при отсутствии препятствий испарению. При таких препятствиях ($\alpha \neq 1$) наличие отверстия в эффузионной ячейке может привести к смещению равновесия твердая фаза — пар.

В литературе опубликовано много работ, в которых проведено теоретическое рассмотрение влияния различных факторов на процессы испарения и конденсации, а, следовательно, и на коэффициент испарения [25, 33—36].

Признаками отличия коэффициента испарения от единицы являются:

зависимость скорости испарения из камер Кнудсена от площади эффузионного отверстия;

различие в скоростях испарения, измеренных методами Ленгмюра и Кнудсена;

неравенство скоростей испарения, измеренных методом Кнудсена и вычисленных из равновесных значений давления пара;

изменение скорости испарения с изменением состояния поверхности.

Реальная эффузионная камера работает не в равновесном, а в стационарном режиме. Степень отклонения стационарного режима от равновесного определяется двумя факторами: величиной коэффициента испарения α и соотношением между площадью отверстия и поверхностью испарения вещества в камере.

Условия, при которых могут быть получены надежные результаты, анализ эффузионных ячеек, методика расчета давления пара подробно обсуждались и дискутировались в литературе [37—52].

Росман и Ярвуд [43] получили уравнение, связывающее результаты измерений эффузионным методом P_k с истинным равновесным давлением пара,

$$P_0 = P_k\left(1 + \frac{a}{\alpha A}\right), \qquad (II.4)$$

где A — поверхность испарения; a — площадь отверстия.

Мотцфельд [48] предложил для расчета равновесного давления пара формулу

$$P_0 = P_k\left[1 + \frac{K_0 a}{A}\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{K_k} - 2\right)\right], \qquad (II.5)$$

где K_0, K_k — коэффициенты Клаузинга для отверстия и ячейки, соответственно.

Уравнение (II.5) отличается от (II.4) тем, что учитывается пропускная способность эффузионного отверстия и камеры. Исходя из формул материального баланса в эффузионной камере, детально рассмотрев прохождение потока молекул, Комлев [41] получил для равновесного значения давления пара

$$P_0 = P_k\left[1 + K_0\frac{a}{A}\left(\frac{1}{\alpha_k} - 1\right)\right]. \qquad (II.6)$$

Учитывая, что K_k обычно изменяется в пределах 0,5—1,5, это уравнение можно свести к следующему:

$$P_0 = P_k\left(1 + \frac{a \cdot K_0}{\alpha A \cdot K_k}\right). \qquad (II.7)$$

Более точное выражение для равновесного давления пара получено в работах [49, 50] при использовании теории вероятности

$$P_0 = P_k\left(1 + \frac{a \cdot K_k}{A\alpha}\right). \qquad (II.8)$$

Из детального анализа [42] следует, что (II.8) более строго учитывает условия проведения экспериментов, чем (II.7). Полный учет взаимосвязи P_0 и P_k установлен в [51]. Не останавливаясь на подробностях вывода, приведем окончательное уравнение для испарителей с отношением радиуса отверстия к радиусу ячейки меньше 0,1

$$P_0 = P_k\left[1 + Wl\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)\right], \qquad (II.9)$$

где W — вероятность попадания молекул с поверхности образца A в отверстие площадью a; l — длина эффузионной камеры.

В обычных камерах Кнудсена $l \approx 2R$ и $\frac{r}{R} \ll 0{,}1$, а $W \ll 1$. Поэтому коэффициент испарения начинает существенно влиять на величину измеряемого давления пара P_k при $\alpha < 0{,}01$.

При решении практических задач использование расчетных формул с применением теории вероятности затруднительно и не всегда целесообразно, учитывая точность высокотемпературного эксперимента (10—20%). Поэтому наиболее рациональным при значительном отклонении коэффициента испарения от единицы является применение уравнений (II.4) или (II.5), в частности графического способа их решения.

Конструктивное оформление метода Кнудсена при высоких температурах значительно сложнее, чем Ленгмюра. Изготовление герметичных эффузионных ячеек из тугоплавких металлов и сплавов, предотвращение взаимодействия исследуемого вещества с материалом ячейки — вот те основные затруднения, которые не всегда удается обойти при использовании эффузионного метода.

Следует иметь в виду, что для исследования давления пара по методу Ленгмюра или Кнудсена необходимо знать молекулярный вес пара. При высоких температурах надежное определение этой величины возможно только с помощью масс-спектрометрической методики.

Установки для измерения давления пара над карбидами

Исследования испарения методами Кнудсена и Ленгмюра проводятся интегральным вариантом, если учитывается полное количество испарившегося вещества, или дифференциальным, когда определяется часть вещества. В последнем случае для нахождения коэффициента пропорциональности нужно проводить калибровку используемой аппаратуры.

Как в методе Ленгмюра, так и в методе Кнудсена необходимы: точное измерение температуры, исключение перепада температур по длине эффузионной камеры (образца), предотвращение возможности взаимодействия изучаемого вещества с остаточными газами.

Для достижения высоких температур (4000° К) в высоком вакууме в настоящее время широкое распространение получили три метода: электронный и высокочастотный нагрев, а также прямое пропускание тока.

Наиболее простой в экспериментальном отношении — третий метод. Он широко используется в экспериментальной технике высоких температур.

Следует отметить, что не только достижение высокой температуры, но и точное измерение ее также сопряжено с большими трудностями. Температуру выше 2000° С измеряют оптическим, яркостным, цветовым или радиационным пирометрами. Наибольшее применение получил метод определения яркостной температуры. Основной его недостаток в том, что он позволяет измерить с допустимой точностью (0,5—1%) только температуру абсолютно черного тела. Для нахождения температуры серых тел (металлов, графита, карбидов) нужно знать коэффициент монохроматического излучения исследуемого материала.

В последние годы промышленность выпускает оптические пирометры, с помощью которых измеряют температуру в красном и зеленом излучениях, что позволяет для серых тел исключить коэффициент монохроматичности излучения подобно тому, как это проводят в цветовой пирометрии, и определить истинную температуру разогретого тела [53].

В литературе детально обобщены и критически рассмотрены методы аппаратурного оформления эффузионных опытов и опытов исследования скорости испарения с открытой поверхности [15, 25, 54].

Остановимся коротко на двух методах, разработанных и успешно использующихся нами в течение многих лет.

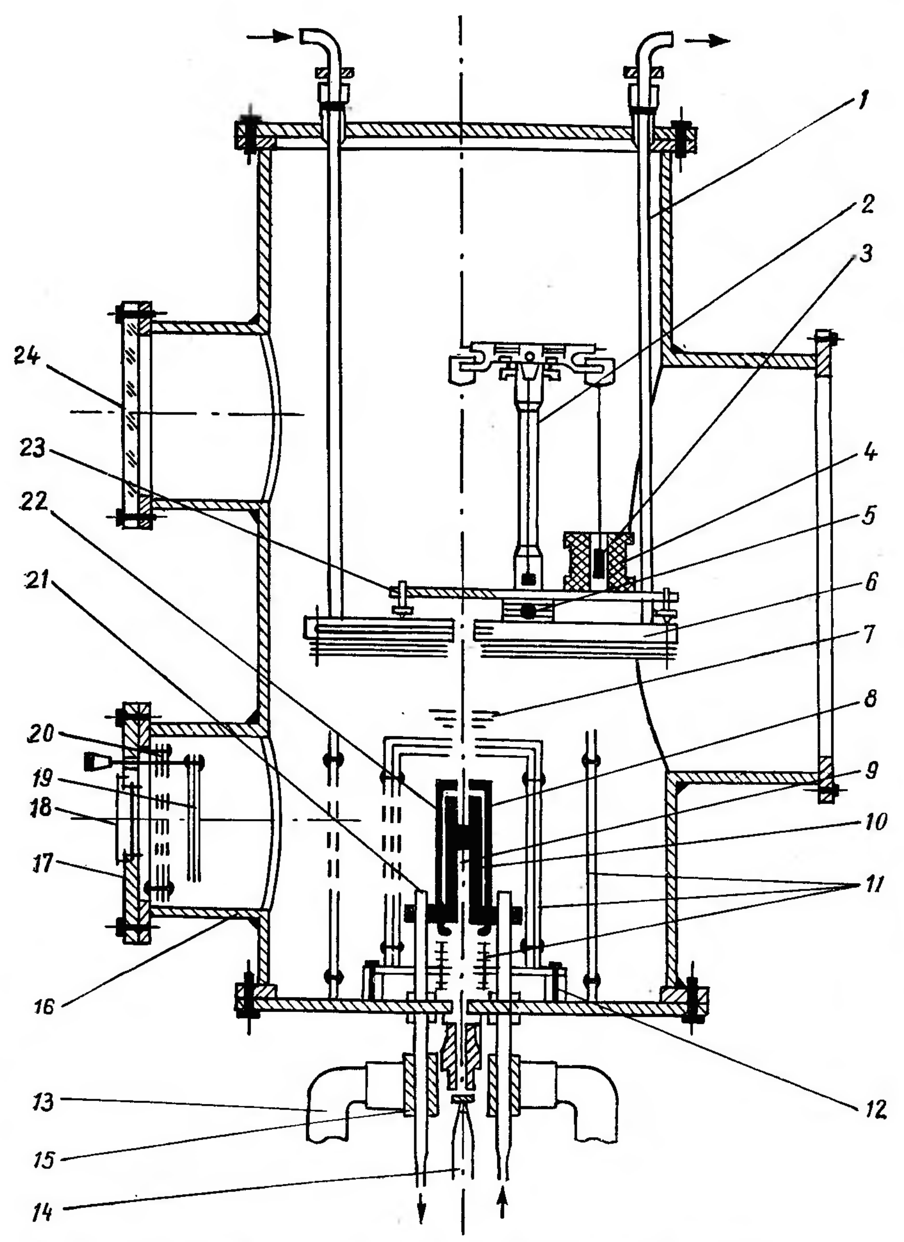


Рис. 1. Схема рабочей камеры установки для исследования испарения:

1 — держатели плиты, охлаждаемые водой; *2* — полумикроаналитические весы ВМ-20-М; *3* — постоянный магнит; *4* — соленоид; *5* — арретир; *6* — охлаждаемая водой плита; *7, 8* — молибденовые экраны; *9* — нагреватель; *10* — графитовые экраны; *11, 20* — никелевые экраны; *12* — медная шайба; *13* — токоподводы; *14* — термопара; *15* — контактный держатель; *16* — корпус камеры; *17* — фланец; *18, 24* — смотровые окна; *19* — шторка окна; *21* — токопроводы; *22* — эффузионная камера; *23* — опорный винт.

Исследование испарения карбидов до температур 2500° К проводили на высоковакуумной высокотемпературной установке. Основная часть установки — цилиндрическая вакуумная камера объемом около 100 *л* (рис. 1). Нижняя съемная крышка, на которой смонтирована высокотемпературная печь, и плита с весами охлаждались проточной водой. Все остальные части установки термоизолировались экранами. В качестве вакуумных уплотнений крышек, смотровых окон и вводов применяли резиновые прокладки. Вакуум в камере создавался насосом ВН-1, вынесенным за пределы рабочего помещения, и высоковакуумным агрегатом ВА-5—4, присоединенным непосредственно к камере, предварительное разрежение в системе — насосом ВН-2.

Высокотемпературная печь смонтирована на нижней крышке камеры. В качестве нагревателя использовали графитовый разрезной цилиндр, жестко прикрепленный к двум медным, охлаждаемым водой токоподводам.

Термоизоляцию печи осуществляли двумя графитовыми, шестью молибденовыми и десятью никелевыми вертикальными и горизонтальными экранами. Такая термоизоляция позволила отказаться от охлаждения корпуса камеры водой.

Автоматические весы представляют собой сочетание полумикроаналитических типа ВМ-20-М и устройства, позволяющего фиксировать и устранять разбаланс, возникающий за счет изменения веса образца.

Принципиальная электрическая схема управления весами представлена на рис. 2. В качестве отметчика разбаланса использован полупроводниковый фотодиод ФД-1. Регулировка светового потока, освещающего фотодиод, производится регулируемой щелью, укрепленной на объективе нониусного устройства, и позволяет получить фототок при изменении веса на $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г* порядка 120—150 *ма*. Ток усиливается полупроводниковым триодом и поступает на реле P_1 типа РП-5. С помощью сопротивления $R_5^* = 6{,}8$ *ком* подбирается коэффициент усиления, позволяющий получить уверенное срабатывание реле P_1, и загорается сигнальная лампа $Л_3$ — «разбаланс». Одновременно включается реле P_2 типа РП-4, через контакты которого подается питание на мотор M_1. На эту часть схемы питание поступает от двухполупериодного выпрямителя D_1—D_4 с П-образным фильтром, состоящим из C_1, C_2 и R_1.

Устройство, обрабатывающее разбаланс, представляет собой магнитную катушку L_1 с сердечником из ферритового постоянного магнита.

Так как при исследованиях скоростей испарения происходит только уменьшение веса, то при возникновении разбаланса сердечник всегда опускается в катушку и ее магнитное поле должно иметь направление, обратное ориентации постоянного магнита, и величину — достаточную для поддержания равновесия. Магнитное поле

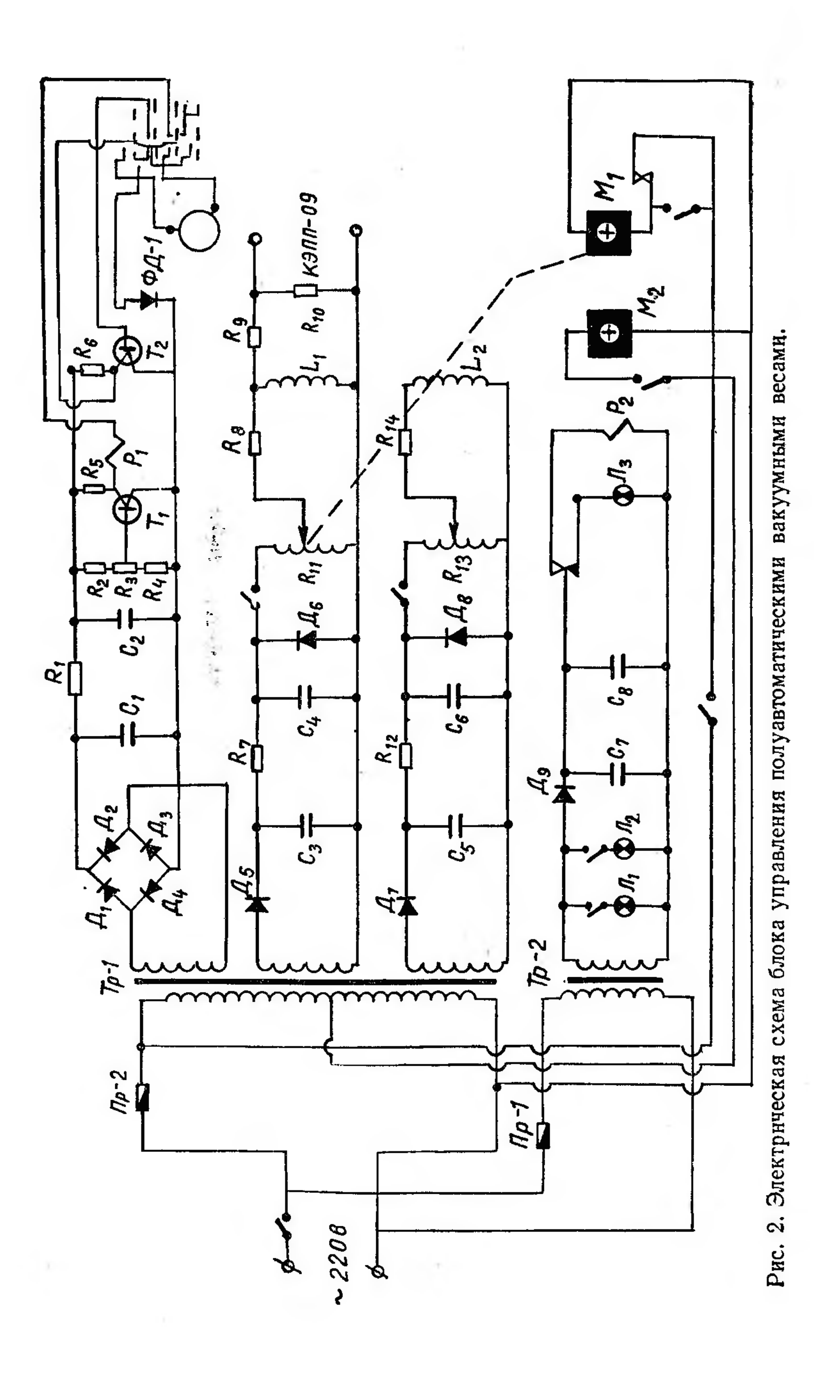


Рис. 2. Электрическая схема блока управления полуавтоматическими вакуумными весами.

катушки регулируется круговым потенциометром $R_{11} = 1300$ *ом*, кинематически связанным с мотором M_1. С помощью сопротивления R_8 выбирается верхний предел изменения веса, отрабатываемый схемой. При R_8, равном 1,2 *ком*, верхний предел изменения веса равен 20 *мг*.

Поскольку при малых изменениях тока питания катушки изменение веса образцов пропорционально напряжению на катушке, то можно производить автоматическую запись изменения веса на автоматическом потенциометре типа ЭПП-09.

С этой целью в схему введен делитель, состоящий из сопротивлений R_9 и R_{10}. Их величины подобраны так, что при максимальном напряжении питания катушки, соответствующем изменению веса в 20 *мг*, отсчет потенциометра соответствует 10 *мв*. Для удобства работы арретир весов приводится в действие электромотором M_2, включаемым с панели управления. При изменении веса образцов во время опытов более чем на 20 *мг* используется рейтер весом 50 *мг*.

Весы устанавливали внутри вакуумной камеры на плите, непосредственно над высокотемпературной печью. Образец или эффузионные ячейки подвешивали к серьге весов на платиновой и вольфрамовой проволоке. Для предохранения нагрева весов на проволоки навешивали экраны из алюминия. Основное экранирование верхнего отверстия печи осуществляли подвижными молибденовыми ширмами и экранами с отверстиями. Ток к нагревателю подается от трансформатора ОСУ-20, в первичную цепь которого включается автотрансформатор. Максимальная мощность печи не превышала 15 *ква*.

Автоматическую регулировку температуры производили с помощью платино-платинородиевой термопары, присоединенной к потенциометру ЭПП-092М. Так как последняя может быть использована только до 1900° К, то ее горячий спай был введен в зону, температура которой не превышала 1800° К. В зависимости от показаний термопары с помощью потенциометра поочередно включали два магнитных пускателя. К силовым контактам одного из них от автотрансформатора подавали напряжение, обеспечивающее температуру печи на 10° выше заданной величины, а к силовым контактам второго — на 10° ниже. Механической и электрической блокировкой магнитных пускателей исключалось их одновременное включение.

Температуру образца (ячейки) определяли оптическим пирометром в углублениях, иммитирующих излучение абсолютно черного тела. Погрешность в измерении температуры не превышала 0,8%.

Пригодность установки для исследования процессов испарения была проверена при определении давления пара чистого золота в области температур 1703—2010° К. В этом случае испарение проводили методом Кнудсена с применением эффузионных камер из плотного графита.

Температурная зависимость полученных давлений пара (*атм*) описывается уравнением

$$\lg P_{\text{Au}} = 8{,}68 - \frac{18\,300}{T}. \qquad \text{(II.10)}$$

Вычисленное по уравнению (II.10) значение стандартной теплоты сублимации $\Delta H^0_{s,298} = 89{,}5 \pm 2{,}5$ *ккал/моль*, удовлетворительно согласуется с величиной, рассчитанной по формуле (I.35), $88{,}6 \pm 0{,}4$ *ккал/моль* и надежными литературными данными [55].

При проведении опытов во всех случаях размеры эффузионных отверстий определяли как средние из нескольких измерений под измерительным микроскопом. Изменение размеров отверстий из-за теплового расширения не учитывалось. Продолжительность опытов фиксировали по секундомеру с точностью 0,2 *сек*. Анализ ошибок опыта, а также сопоставление полученных данных по давлению пара с наиболее надежными литературными результатами показывают, что общая ошибка в определении давления пара в нашем случае составляет 20% и обусловлена, в основном, ошибкой в измерении температуры. При более высоких температурах она растет и при 2500° K составляет 30%.

Исследование испарения при температуре выше 2500° K проводили на установке, разработанной авторами (рис. 3). Установка состоит из высоковакуумной камеры общим объемом около 40 *л*. Верхняя и нижняя крышки, а также корпус камеры охлаждаются водой. Теплоизоляция съемной боковой крышки достигается никелевыми экранами. Вакуумное уплотнение всех узлов камеры осуществляется резиновыми прокладками. Рабочий вакуум при температурах 2500—3500° K не хуже $2 \cdot 10^{-6}$ *атм*.

Система вакуумных задвижек и вентилей позволяет, предварительно откачав всю систему, отсоединить вакуумный агрегат, впустить в камеру воздух и откачать его без нарушения вакуума в остальных частях системы.

Образцы нагревали пропусканием через них тока. В вакуумное уплотнение сальникового типа верхней крышки камеры вставлен медный токоподвод, охлаждаемый водой. Нижний токоподвод, закрепленный в уплотнении нижней крышки, представляет собой медный столик, охлаждаемый водой. На концах токоподводов сделаны углубления, в которые плотно вставлены вольфрамовые цилиндрические электроды. Исследуемые образцы помещают между электродами. Для предотвращения взаимодействия образца с электродами между ними прокладывают полоску вольфрамовой фольги. Надежный электрический контакт во время опыта осуществляется прижатием свободно перемещающегося по вертикали верхнего токоподвода с электродом к образцу атмосферным давлением (площадь сечения токоподвода 3,5 *см*²).

Установка питается переменным током от понижающего трансформатора ОСУ-20, в первичную цепь которого для плавной регулировки нагрева подключен автотрансформатор. Температуру

измеряли оптическим микропирометром в углублении, высверленном в центре образца, через смотровое окно. Отношение длины углубления к диаметру превышает 3 : 1. Калибровку пирометра в условиях опыта проверяли по температурам плавления вольфрама, молибдена и тантала. Относительная ошибка температуры не превышала 0,8%.

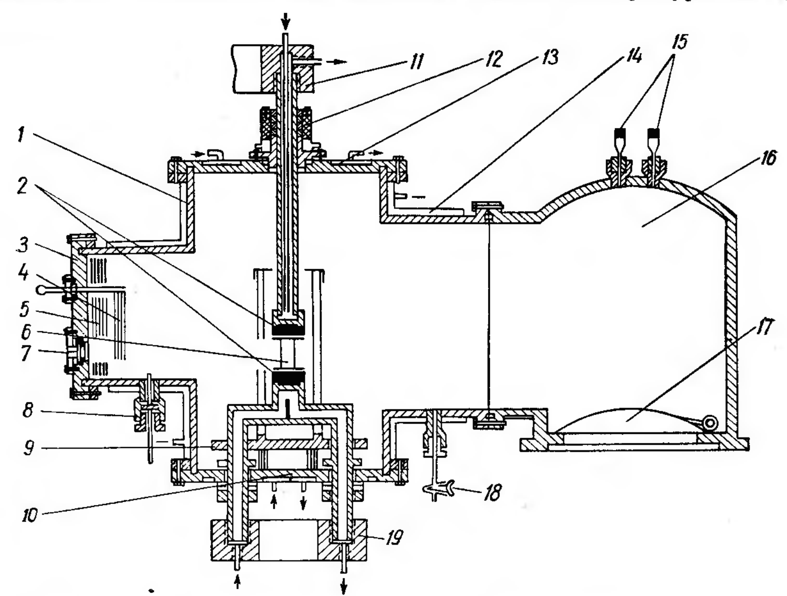


Рис. 3. Схема рабочей камеры установки для исследования испарения тугоплавких соединений:

1 — корпус камеры; *2* — вольфрамовые электроды; *3* — боковая крышка; *4* — шторки; *5* — никелевые экраны; *6* — образец; *7* — смотровое окно; *8* — ввод для зондов; *9* — столик экранов; *10* — нижняя крышка; *11* — верхний токоподвод; *12* — уплотнение верхнего токоподвода; *13* — верхняя крышка; *14* — водяная рубашка; *15* — манометрические лампы; *16* — вакуумный агрегат; *17* — клапан вакуумного агрегата; *18* — вентиль предварительной откачки; *19* — нижний токоподвод.

Скорость испарения измеряли на основании изменения веса образцов до и после нагрева по формуле

$$G = \frac{\Delta m}{s\tau}, \qquad \text{(II.11)}$$

где s — поверхность испарения, *см*².

При вычислении скорости испарения для выбранного нами способа разогрева затруднение вызывает нахождение «истинной» поверхности испарения, так как вдоль образца существует перепад температур порядка 80—120°. Поверхность испарения определяли косвенным путем в опытах по испарению образцов чистого вольфрама. Так как скорость испарения известна с достаточной точностью, то, подставив в (II.11) Δm и τ из опыта, а G из литературных данных [56], можно вычислить значение интегральной поверхности испарения S^* при постоянной температуре в центре образца.

Придавая всем исследуемым образцам форму вольфрамовых и добиваясь подбором прокладок из карбида между образцом и электродами перепада температур вдоль исследуемого образца такого же, как и для вольфрамовых образцов, можно принять, что при одинаковой температуре в центре поверхность испарения образцов карбида равна поверхности испарения вольфрамовых образцов. Так как к началу наших исследований данные по испарению тугоплавких карбидов отсутствовали, предложенная методика была проверена на испарении чистого тантала. Отклонение полученных данных от наиболее надежных результатов не превышало 30%. Однако, общая ошибка измерений, вероятно, больше этой величины из-за различия в пористости, коэффициентах излучения и теплопроводности и достигает 50%.

Масс-спектрометрический метод определения состава и давления пара тугоплавких соединений

Как показали исследования последних лет, пар над конденсированной фазой, наряду с мономерами, состоит из полимерных молекул и продуктов диссоциации [57]. Поэтому для анализа состава пара рационально использовать масс-спектрометрическую методику.

Кроме того, что с помощью масс-спектрометра можно одновременно измерять состав газовой фазы, парциальные давления ее составляющих. Этот метод обладает высокой чувствительностью и большим диапазоном. Он позволяет:

измерить в одном опыте за короткий промежуток времени температурную зависимость давления пара каждого компонента при незначительном испарении вещества, а следовательно с незначительным изменением состава твердой фазы;

исследовать компоненты с малой концентрацией в паре с такой же точностью, как и преобладающие компоненты;

проследить в процессе испарения зависимость состава пара от времени и, таким образом, получить сведения о характере процесса испарения;

наблюдать фазовые переходы или изменение числа фаз.

Летучие примеси в исследуемом веществе не препятствуют измерениям давления пара. Не удивительно поэтому, что количество масс-спектрометрических исследований процессов испарения по сравнению с классическими динамическими методами непрерывно увеличивается.

Для исследования процессов испарения тугоплавких веществ прибор должен выполнять следующие функции: создавать молекулярный пучок, характеризующий исследуемый пар; производить ионы, которые отражают состав молекулярного пучка; разделять ионы с различными массами для количественного анализа пара образца.

Не останавливаясь на принципе масс-спектрометрического анализа, отметим некоторые особенности конструкции приборов для высокотемпературных исследований и метода обработки результатов [58].

В качестве источника пара при исследовании давления пара тугоплавких веществ можно использовать эффузионные ячейки или проводить испарение с открытой поверхности. Для устранения вторичных эффектов, связанных с отражением молекул, с помощью диафрагм осуществляется высокая коллимация молекулярного пучка. Отделение сигналов анализируемых компонентов от сигналов фона, а также изучение распределения интенсивности их в молекулярном пучке достигаются обычно подвижной щелью.

При исследовании испарения необходимо, чтобы ионный пучок соответствовал качественному и количественному составу молекулярного пучка. Это требование ограничивает выбор возможных источников ионов. Обычно, при исследовании состава пара тугоплавких веществ используют ионные источники нировского типа, в которых ионизация осуществляется электронным ударом. Удаление термоионов достигается с помощью заряженных пластин, которые помещаются между ускорителем и областью ионизации.

Переходя к рассмотрению особенностей метода обработки результатов, полученных с использованием масс-спектрометрической методики, следует отметить, что при установлении состава пара обычные методы газового анализа, использующие эталонные газы и их смеси, в случае анализа паров неприменимы.

При идентификации химической формулы иона, который образуется при ионизации паров в ионном источнике, помимо измерения его массы следует определить изотопный состав и потенциал появления. Полученное формульное выражение проверяется по распространенности изотопов.

Для окончательного решения, является ли ион основным, т. е. соответствует ли он нейтральной молекуле или представляет ее осколки, следует провести анализ кривых эффективности ионизации (зависимость интенсивности ионного тока от энергии ионизирующих электронов), а затем исследовать изменение отношения ионов в зависимости от температуры.

При электронном ударе, как правило, могут происходить следующие процессы:

$$AB + e = A \cdot B^{+} + 2e, \qquad (II.12)$$

$$AB + e = A^{+} + B + 2e. \qquad (II.13)$$

Энергия E, необходимая для появления любого индивидуального иона, определяется выражением

$$E \geqslant I + D_T^0, \qquad (II.14)$$

где I — потенциал ионизации; D_T^0 — энергия диссоциации при T.

Из этого соотношения можно видеть, что потенциал появления любого иона, полученного при реакции (II.13), должен быть выше потенциала появления того же иона при прямой ионизации.

Таким образом, если потенциал появления иона A^+ на несколько вольт выше спектроскопического потенциала ионизации, то это служит доказательством образования этого иона посредством диссоциативной ионизации. Как правило, в паре над простыми веществами преобладает простая ионизация (II.12), а не осколочная (II.13).

Зная природу компонентов газовой фазы, можно найти их парциальные давления. Между интенсивностью ионного тока и давлением P в эффузионной ячейке существует связь

$$P = \frac{KI^+T}{\sigma}, \qquad (II.15)$$

где K — коэффициент чувствительности, определяемый геометрией прибора, режимом источника пара и ионного источника; δ — поперечное сечение ионизации.

В работах с тугоплавкими соединениями для нахождения K обычно используют метод калибровки с применением эталонного вещества. В качестве эталона обычно берут серебро.

Парциальное давление рассчитывают по формуле

$$\frac{P}{P_a} = \frac{I^+T\sigma_a}{I_a^+ \cdot T_a \cdot \sigma}, \qquad (II.16)$$

где индекс a относится к эталону.

Для наших опытов по исследованию состава и давления пара над карбидами применяли серийный масс-спектрометр МИ-1305.

В основу конструкции источника ионов положен заводской масс-спектрометрический газовый источник ионов, в котором были сделаны изменения, позволяющие использовать его для определения давления пара при испарении вещества как с открытой поверхности (ленточного источника), так и с эффузионной камеры [54]. Испаритель эффузионного типа состоял из нагревателя — танталовой ленты со сферическим углублением для вещества — и площадки из танталовой фольги для укладки крышки колпачка. В центре крышки тонкой иглой прокалывали отверстие. После подготовки испарителя к работе (изготовление, очистка, обезгаживание и т. д.) в его углубление помещали исследуемое вещество и накрывали крышкой, затем приваривали ее к нагревателю точечной сваркой. Для опытов с такими испарителями достаточно 0,5—1 *мг* вещества.

Испарители нагревали пропусканием через них стабилизированного переменного тока. В используемом источнике применен принцип направленного противотока (рис. 4). При пропускании тока через испаритель молекулярный поток пара исследуемого вещества, испускаемый из отверстия ячейки, направлен навстречу электронному потоку, что значительно повышает эффективность ионизации.

Для отделения сигналов фона от сигналов компонентов пара на пути молекулярного пучка устанавливалась танталовая заслонка, управляемая электромагнитом. Испарение термоионов подавлялось диафрагмами, коллимирующими молекулярный пучок, на которые подавали потенциал 300 *в*.

Изменением в блоках питания катода и ионизирующего напряжения удалось снизить напряжение ионизации от 20 до 7 *эв* без заметного изменения параметров прибора.

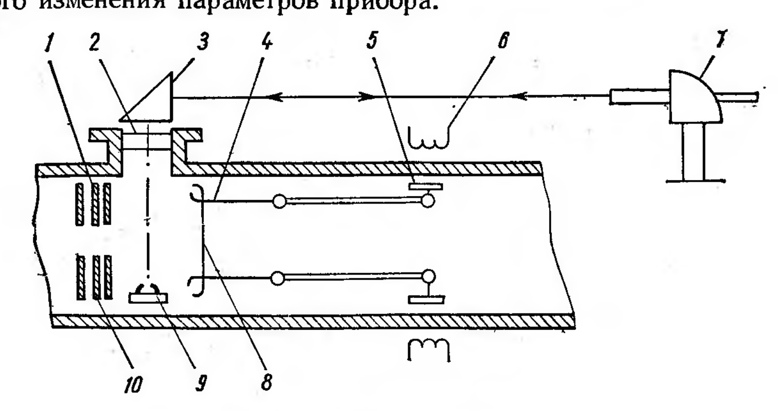


Рис. 4. Схема источника ионов масс-спектрометра:

1 — камера анализа; *2* — смотровое окно; *3* — поворотная призма; *4* — заслонка; *5* — постоянный магнит; *6* — электромагнит; *7* — пирометр; *8* — ионизационная коробочка; *9* — испаритель; *10* — блок линз.

Температуру испарителей определяли оптическим микропирометром посредством измерения яркостной температуры с последующим пересчетом на истинную или непосредственно по отверстию в эффузионной ячейке. Для этой цели в камере масс-спектрометра устанавливали смотровое окно с поворотным зеркалом [59]. Ошибка в измерении температуры с учетом поглощения излучения стеклом окна и призмой не превышала 0,8%. Принимая во внимание точность измерения температуры, точность калибровки, ошибку в значениях эффективного сечения ионизации, взаимодействие исследуемого вещества с материалом испарителя, можно считать, что давление пара в масс-спектрометрических опытах вычисляли с точностью 100%.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ КАРБИДОВ

Методика исследования теплоемкости и энтальпии карбидов определяется температурой области измерений. При температурах от самых низких (5—12° К) до комнатных используют, как правило, адиабатические калориметры-контейнеры с периодическим вводом тепла [60—64]. Результатом эксперимента является истинная теплоемкость исследуемого материала.

При средних (500—1200° K) и высоких температурах применяют обычно метод смешения [65—72]. Непосредственно измеряемая характеристика здесь — энтальпия карбида. Истинную теплоемкость находят дифференцированием эмпирических уравнений энтальпии. Рассмотрим все методы более подробно.

Метод адиабатического калориметра

Калориметрический опыт при использовании этого метода состоит в подведении порции энергии к калориметру с исследуемым веществом и в измерении происходящего повышения температуры. В течение всего времени эксперимента должны быть созданы условия, исключающие или сводящие до минимума теплообмен калориметра с окружающей средой.

Конструкцию прибора и методику проведения эксперимента рассмотрим на примере установки, разработанной авторами [73], с помощью которой исследована низкотемпературная теплоемкость карбидов титана [64] и молибдена [74]. Установка (рис. 5) рассчитана на проведение измерений в условиях, по возможности близких к адиабатическим. Калориметр *1* помещен в вакуумную камеру *3* и окружен ширмами *2*, устраняющими теплообмен калориметра с окружающей средой как излучением, так и теплопроводностью вдоль проводов. Камера во время работы погружена в ванну, представляющую собой дьюаровский сосуд *4*, наполненный хладоагентом. Камеру *3* откачивают до высокого вакуума через коммуникацию *5*, в которую над камерой помещено охлаждаемое ванной черное тело *6*, исключающее прямое попадание излучения от теплых частей прибора вниз. Вакуумная коммуникация выводится из холодной зоны наружу через крышку *7* дьюара *4*, далее присоединяется разъемным уплотнением *8* к ловушке паров *9*. Через ловушку и стальной кран *10* вакуумная коммуникация соединяется с откачивающим агрегатом.

Рис. 5. Схема установки для исследования теплоемкости при низких температурах.

Вакуумная камера состоит из стакана с фланцем и крышки. Медная прокладка между ними, имеющая ромбическое сечение, обеспечивает надежное вакуумное уплотнение. Она может выдержать многократную разборку и сборку камеры. Из калориметра наружу выведены около 20 проводов (питание нагревателей калориметра и ширм, выводы термометра сопротивления, потенциометрические провода). Провода припаивают к платиновым проволокам, заваренным в стеклянные выводные колпачки с платиновыми поясками. Электроды элементов, которые нельзя составлять из раз-

нородных металлов, выводятся из камеры по узкой мельхиоровой трубке, которая на теплом конце уплотняется плавким вакуумным цементом. Разрежение в камере создается форвакуумным насосом ВН-461 и насосом высокого вакуума ММ-40, который может отсекаться от системы стальным краном *10*.

Если необходимо охладить калориметр во время работы, установку отделяют от насосов краном и в нее подается количество газа, необходимое для теплообмена. Для этого через трубку *11* напускают гелий. Отводная линия *12*, снабженная краном, позволяет присоединять в случае необходимости вакуумную систему к форвакуумному насосу, минуя диффузионный насос, который может оставаться горячим.

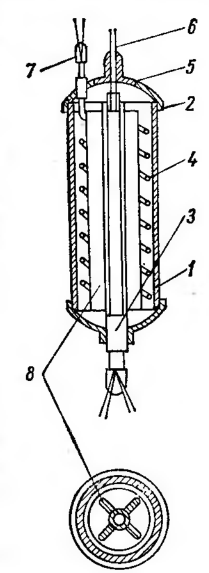


Рис. 6. Низкотемпературный калориметр.

Основной ванной для калориметра служит металлический дьюар, который надевается на камеру калориметра и соединяется через резиновую прокладку с крышкой. Второй дьюар (стеклянный) надевается поверх металлического. При работе с жидким водородом в наружный дьюар наливают жидкий азот, а во внутренний — жидкий водород, пары которого можно откачивать насосом и таким образом понижать температуру до 12° K.

В ванне из жидкого водорода проводят измерения в интервале 12—60° K. Температуры 55—77° K получают в жидком азоте с откачкой паров. В азотной ванне без откачки паров можно работать до 195° K. От 195 до 273° K удобно применять смесь углекислоты со спиртом. В интервале температур 253—273° K в качестве хладоагента используют смесь истолченного льда с поваренной солью, ее также закладывают во внешний дьюар, при работе выше 273° K последний заполняют льдом. При размещении хладоагента во внешнем сосуде металлический дьюар заполняется гелием или водородом, а в пространство между его стенками напускают воздух.

Калориметр (рис. 6) изготовлен из меди в форме полого цилиндра *1* с давленными крышками *2* по концам, объем около 85 $см^3$. В нижнюю крышку по центру впрессован платиновый термометр сопротивления *3* [75]. Нагреватель *4* представляет собой константановую проволоку, помещенную в наполненный гелием медный капилляр *6*. Концы нагревателя выведены из калориметра через стеклянную трубку *7* с платиновыми электродами и платиновым пояском, с помощью которого ее впаивают в верхнюю крышку *5* калориметра. Для ускорения теплопередачи от нагревателя к веществу, находящемуся в отдаленных частях калориметра, впаяны тонкие пластинки *8* из медной фольги.

Для устранения теплообмена калориметра с ванной служат ширмы, снабженные нагревателями, которые окружают калориметр

со всех сторон. Боковая, верхние и нижние ширмы выполнены таким образом, что их края заходят друг за друга. В систему устранения теплообмена входят также дифференциальные термоэлементы, измеряющие разность температур между калориметром и ширмами.

Для защиты от теплоотвода по проводам, ведущим к калориметру, провода приведены в хороший тепловой контакт с боковой цилиндрической ширмой. Для этого вдоль нее нанесены по образующей бороздки, в которые заложены медные эмалированные проволоки ∅ 0,12 *мм*, концы которых выведены на медные контактные штыри, вставленные в отверстия легких пластмассовых колечек, укрепленных по концам ширмы.

Нагревательная обмотка ширм состоит из тонкой константановой ленточки (0,8 × 0,05 *мм*), которая намотана спиралью по ширме лакированной массой БФ и приклеена ею с последующей полимеризацией. Концы ленточки выведены на контактные штыри. Калориметр подвешен внутри ширм таким образом, что все элементы, между которыми необходимо измерять разность температур, электрически изолированы друг от друга.

Для определения теплоемкости с помощью описанной установки, кроме двух основных измерений — энергии, подаваемой в калориметр, и повышения его температуры — необходимо непрерывно в течение всего опыта регулировать подогрев ширм, устраняя теплообмен калориметра с ванной. Наблюдатель должен непрерывно следить за разностями температур калориметра, исправляя эти разности вручную включением и выключением питания нагревателей соответствующих ширм. В более позднем варианте этой установки была использована автоматическая схема регулирования температуры ширм калориметра [76].

Подаваемая в калориметр энергия определяется по мощности. При измерении мощности непосредственно измеряемыми величинами являются падения напряжения на нагревателе и нормальном сопротивлении 100 *ом*, которые включены последовательно. Продолжительность подвода мощности фиксируется счетчиком импульсов. Подъем температуры калориметра измеряют платиновым термометром сопротивления, потенциометром ППТН с набором нормальных катушек сопротивления от 0,3 до 110 *ом*.

Термометр сопротивления выполнен из платины ИОНХ-3. Для температур выше 90° К он аттестован следующими постоянными в уравнениях международной шкалы: $\alpha = 0{,}0039169$, $\beta = 0{,}1124$, $\sigma = 1{,}459$, $R_0 = 108{,}991$. Для области температур ниже 90° К использована формула приведения, основанная на платиновой температуре с двумя градуировками: при температурах кипения кислорода и водорода.

При градуировке калориметра (определении его теплоемкости во всем интервале температур эксплуатации) в него для улучшения теплообмена вводили гелий при давлении 30 *мм рт. ст.*, масса которого при комнатной температуре составляла 0,61 *мг*.

Порядок проведения эксперимента следующий. Калориметр заполняют исследуемым веществом, затем вводят взвешенное количество теплообменного гелия. Калориметр с ширмами помещают в вакуумную камеру, а последнюю в соответствующую ванну. Здесь калориметр охлаждается до температуры начала измерения. При необходимой температуре начинают подбор режима ширм. Когда температурный ход калориметра понижается до скорости порядка 0,001 *град/мин*, начинаются окончательная регулировка и приведение системы в равновесие.

Установление режима заметно по постоянному ходу температуры калориметра. Его можно довести до $1 \cdot 10^{-5}$ *град/мин*. Когда ход установлен, включают нагрев и измеряют его мощность. По истечении времени нагрева видны ход температуры калориметра, соответствующий выравниванию в нем температурного поля. Затем температурный ход вновь приобретает установившееся постоянное значение. Производят два или три измерения подряд так, что конец одного является началом другого. Потом калориметр подогревают до температуры начала следующей серии, и весь процесс повторяется.

Когда серия измерений закончена, по экспериментальным точкам строят кривые хода температуры калориметра, с помощью которых вводят поправки на уменьшение ΔT, происшедшее за счет потерь. Поправки составляют около 0,1% от подъема температуры, так что графический метод их нахождения [77] всегда дает достаточную точность.

Обычно среднюю теплоемкость $\overline{C}_p = \Delta H/(T_1 - T_2)$ относят к температуре $\overline{T} = (T_1 + T_2)/2$. Средняя теплоемкость отличается от истинной $C_{p,T} = dH/dt$. Можно показать, что с достаточной точностью соблюдается соотношение

$$C_{p,T} = \overline{C}_p - \frac{d^2}{dT^2} \cdot C_{p,T} \frac{\Delta T^2}{24}. \qquad \text{(II.17)}$$

Задавшись некоторой допустимой разницей между $C_{p,T}$ и $\overline{C}_p$, можно оценить величины нагрева калориметра. Считая допустимой разницу в 0,01%, можно показать, что при 12° К можно допустить нагрев калориметра на 0,24°; при 20° К — 0,4 и при 100° К до 2°. Чтобы найти теплоемкость исследуемого вещества, от полученной в опыте брутто-теплоемкости нужно отнять теплоемкость пустого калориметра, установленную в градуировочных опытах, а затем ввести поправку на разницу в массе теплообменного гелия, который находился в калориметре в обоих случаях.

Аналогичный калориметр был разработан авторами [78]. Его отличительная черта и преимущество перед описанным выше калориметром заключается в очень малой его емкости, всего 1,8 *мл*. Это позволяет определять теплоемкость дорогостоящих и дефицитных материалов. Из-за небольших размеров калориметра в [78]

применены две адиабатические оболочки — одна внутри другой, так как в этом случае необходимо обеспечить особенно тщательную изоляцию калориметра от влияния внешней среды.

Метод смешения

Наиболее распространенным в настоящее время методом измерения теплоемкости при высоких температурах является метод смешения. При его использовании исследуемое вещество, предварительно нагретое до заданной температуры, вводится в калориметр. Количество тепла Q, внесенное нагретым телом, определяют в калориметре переменной температуры по формуле

$$Q = H\,(t_k - t_o) + q, \qquad \text{(II.18)}$$

где H — тепловое значение калориметрической системы; t_k и t_0 — конечная и начальная температуры калориметрической системы; q — количество тепла, потерянное калориметрической системой вследствие теплообмена (поправка на теплообмен).

Зная количество тепла, внесенное образцом, а также его массу m, рассчитывают его теплосодержание $\Delta H_T^0 = Q/m$. Значения истинной теплоемкости могут быть получены путем дифференцирования по температуре уравнения температурной зависимости энтальпии.

Опыт при нахождении теплосодержания методом смешения разделяют на начальный, главный и конечный периоды. В начальном и конечном периодах измеряют температурный ход калориметрической системы и температуру образца. Главный период начинается с момента ввода измеряемого количества тепла (сброс образца) и заканчивается, когда распределение теплоты в калориметрической системе можно считать законченным (постоянный во времени температурный ход калориметра). Тепловое значение калориметрической системы обычно устанавливают в отдельных калибровочных опытах.

Рассмотрим конструкцию прибора и методику исследования энтальпии методом смешения на примере установки, созданной при участии авторов настоящей книги в Институте проблем материаловедения АН УССР. Экспериментальная установка, в которой предусмотрено применение массивного металлического калориметра при диатермическом способе измерения тепла, состоит из высокотемпературной печи и калориметрической системы (рис. 7). Высокотемпературная печь представляет собой стальную вакуумную камеру с двойными водоохлаждаемыми стенками. На нижнем фланце камеры смонтированы медные водоохлаждаемые токоподводы, к которым жестко крепится разрезной графитовый нагреватель, окруженный, для создания поля равных температур, коаксиально расположенными графитовыми, молибденовыми и никелевыми экранами. Для уменьшения потерь тепла служит также система горизонтальных экранов, расположенных над нагревателем и под ним

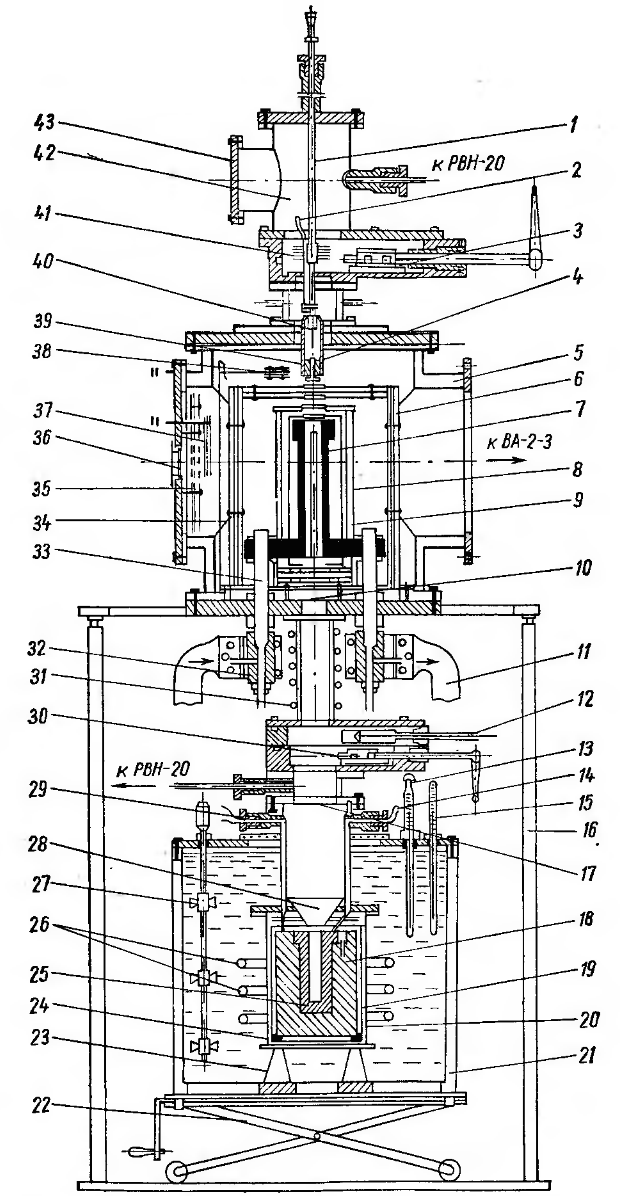


Рис. 7. Схема установки для исследования теплосодержания при высоких температурах:

1 — молибденовый шток; *2* — вольфрамовый крючок; *3, 30* — вакуумные задвижки; *4* — образец; *5* — корпус печи; *6* — вакуумная печь; *7* — нагреватель печи; *8, 9, 35, 37, 38* — экраны; *10, 17* — шторки; *11* — токоведущие шины; *12, 26, 31* — холодильники; *13* — контактный термометр; *14, 25* — нагреватель; *15* — нормальный термометр; *16* — кронштейн; *18* — медный блок; *19* — медные экраны; *20* — оболочка калориметра; *21* — оболочка термостата; *22* — подъемная тележка; *23* — эбонитовый столик; *24* — кольцо из оргстекла; *27* — мешалка; *28* — воронка; *29* — термометр сопротивления; *32* — электроконтакты; *33* — токоподводы; *34* — молибденовый стержень; *36* — смотровое окно; *39* — втулка; *40* — держатель; *41* — экраны; *42* — вакуумный шлюз; *43* — крышка шлюза.

с отверстиями для ввода образца в нагреватель и сброса его в калориметр. Отверстие в верхних горизонтальных экранах до ввода образца в печь перекрывается молибденовыми экранами, укрепленными на боковом штоке. На верхнем водоохлаждаемом фланце камеры расположен шлюз с вакуумной задвижкой. Образец в виде цилиндра весом 3—7 *г* загружают в графитовый держатель, где он удерживается вольфрамовым крючком. Держатель с образцом при помощи молибденового штока, свободно перемещающегося в сальниковом уплотнении верхнего фланца вакуумного шлюза, вводят в нагреватель. Отверстия в верхних горизонтальных экранах нагревателя перекрываются экранами, укрепленными на штоке. После нагрева образца до необходимой температуры вольфрамовый крючок поворачивают и образец падает в калориметр.

Защита калориметрической системы от излучения печи осуществляется водоохлаждаемой и вакуумной задвижками. На пути падения образца в переходном фланце установлена двухстворчатая слюдяная шторка с наклеенной на ней медной фольгой, раскрывающаяся под действием веса образца. Печь и калориметр составляют единую вакуумную систему. Предварительное разрежение создавалось насосом предварительной откачки РВН-20. Для создания высокого вакуума использовали вакуумный агрегат ВА-2—3 и насос ВН-2МГ. Рабочий вакуум в системе был не хуже 5×10^{-6} *мм рт. ст.* В переднем фланце корпуса печи имеются два смотровых окна, закрывающиеся молибденовыми экранами. Одно из них служит для наблюдения за сбросом образца, другое — для измерения его температуры. Последнюю измеряли в углублении, иммитирующем излучение абсолютно черного тела, через смотровое окно и специальные отверстия в экранах и нагревателе оптическим микропирометром ОМП-019.

Калориметрическая система установки окружена изотермической оболочкой, представляющей собой термостат емкостью около 40 *л*, наполненный дистиллированной водой. В нем размещены нагреватель, холодильник, мешалка, контактный и ртутный термометры. С помощью этих приборов, а также автоматического реле в цепи контактного термометра температура стальной оболочки блока поддерживается постоянной с точностью до 0,01°. Оболочка калориметра размещена в термостате на текстолитовом столике.

Калориметр состоит из массивного медного блока весом около 15 *кг*, впрессованного в него на медной гильзе нихромового нагревателя, изолированного стеклотканью, и воронки с экранами. Блок помещен в стальной оболочке на тонком кольце из оргстекла. Нихромовый нагреватель сопротивлением 5 *ом* с двумя выводами на каждом из его концов позволяет вводить тепло в систему при установлении теплового значения калориметра, а также служит для вывода его на необходимый температурный режим. Для уменьшения относительной величины поправки на теплообмен калориметрический блок окружен экранами из хромированной медной фольги.

По наружной его поверхности в двухходовой канавке намотан бифилярно медный термометр сопротивления. Каждый из концов термометра имеет по два отдельных вывода. В медном блоке предусмотрено также углубление для размещения ртутного термометра Бекмана, который использовался для нахождения зависимости сопротивления медного термометра от температуры. Для этой цели в интервале 297—299° К для пяти различных температур были определены значения сопротивления термометра как при нагреве блока, так и при его охлаждении. В обоих случаях зарегистрировано линейное изменение сопротивления термометра с температурой. Установленное таким образом сопротивление термометра при 298° К составляет 94,5657 *ом*.

Показания медного термометра сопротивления фиксируются с помощью компенсационного моста МОД-49 и баллистического гальванометра М-17 с точностью до 0,0001 *ом*. При этом была использована мостовая схема, которая исключала влияние токоподводящих проводов δ_2 и δ_3, на результаты измерений (рис. 8). Провода δ_2 и δ_3 имели равные сопротивления и были расположены рядом в одном металлическом экране.

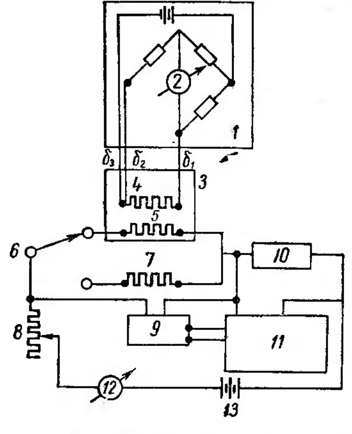


Рис. 8. Измерительная часть электрической части установки и схема, использовавшаяся для определения константы калориметра:

1 — мост постоянного тока МОД-49; *2* — зеркальный гальванометр; *3* — медный калориметрический блок; *4* — термометр сопротивления; *5* — нагреватель; *6* — переключатель; *7* — балластное сопротивление; *8* — реостат; *9* — делитель напряжения; *10* — стандартиое сопротивление; *11* — высокоомный потенциометр; *12* — амперметр; *13* — батарея аккумуляторов.

При условии равновесия моста в момент измерения сопротивления

$$(R_{т.с} + \delta_2) R_D = (R_C + \delta_3) R_B, \qquad (II.19)$$

где $R_{т.с}$ — сопротивление медного термометра; R_B, R_C, R_D — сопротивления плечей компенсационного измерительного моста МОД-49. Так как $\delta_2 = \delta_3$, а $R_D = R_B$, то $R_{т.с} = R_C$.

Таким образом, при измерении сопротивления медного термометра полностью исключалось влияние токоподводящих проводов, связанное с температурными изменениями в помещении. Кроме того, все монтажные провода измерительной и калибровочной схем во избежание внешних силовых наводок помещены в металлические экраны, которые надежно заземлены.

Рассмотрим более детально проведение калориметрического опыта. Пусть в начальный момент температура блока T_A (рис. 9) ниже постоянной температуры оболочки T_0. При этом условии в начальном периоде опыта, т. е. до ввода измеряемого тепла в калориметр, температура блока будет увеличиваться с течением времени.

Если это увеличение постоянно, то ход изменения температуры блока опишется прямой AB. Начиная с момента τ_B, когда температура блока равна T_B, в него вводят измеряемое тепло Q (сброс образца). Распределение тепла по калориметру требует времени, и температура калориметра изменяется по кривой BC. Пусть за счет внесенного образцом тепла калориметр нагреется до температуры $T_C > T_0$, тогда в конечном периоде опыта температура последнего будет понижаться, например, по прямой CD. Время от момента τ_B до τ_C называют главным периодом опыта. Изменение температуры калориметра составит

$$\Delta T' = T_C - T_B. \tag{II.20}$$

Величина $\Delta T'$ не является истинным изменением температуры калориметра. Причина этого — теплообмен калориметра с оболочкой. Так, во время $\tau_0 - \tau_B$ температура калориметра была ниже температуры оболочки и поэтому изменение от T_B до T_0 происходило не только от вводимого тепла, но и от тепла, полученного калориметром от оболочки. Во второй части главного периода температура калориметра была выше температуры оболочки и поэтому на изменение его температуры от T_0 до T_C повлияла отдача калориметром некоторого количества тепла оболочке. При строгом подходе необходимо учитывать еще тепло, выделяемое током термометра сопротивления (в нашем случае $j_{изм} \approx 5$ *ma*); но расчеты показали, что оно является ничтожным и им можно пренебречь.

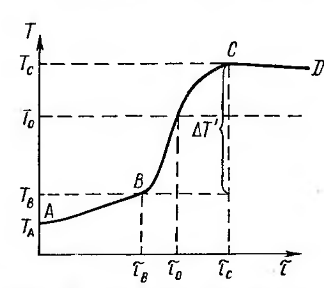


Рис. 9. Температурный ход калориметра.

Следовательно, истинное изменение температуры будет составлять $\Delta T' + \delta$, где δ — поправка на теплообмен. Количество внесенного образцом в калориметр тепла Q определится при этом по формуле

$$Q = H' \cdot (\Delta T' + \delta), \tag{II.21}$$

где H' — тепловое значение калориметра.

Таким образом, для измерения численного значения Q необходимо установить значения трех величин: δ, T' и H', что и составляет задачу калориметрического опыта, проводимого в калориметре переменной температуры. Как отмечалось ранее, изменение температуры блока фиксируется с помощью термометра сопротивления. Поэтому удобным является нахождение количества тепла Q не по изменению температуры Δt, а по изменению сопротивления ΔR. Правомерность подобного определения Q видна из следующих простых соображений.

Уравнение (II.21) можно записать

$$Q = H'\Delta t. \tag{II.22}$$

Для меди

$$R = a + bt, \tag{II.23}$$

где $a = \text{const}$; b — температурный коэффициент сопротивления. Тогда для изменения сопротивления на основании уравнения (II.23)

$$\Delta R = b\Delta t, \tag{II.24}$$

откуда

$$\Delta t = \frac{\Delta R}{b}. \tag{II.25}$$

Подставляя значение Δt в уравнение (II.22) и объединяя постоянную b с константой калориметра H', получим

$$Q = H\Delta R. \tag{II.26}$$

Для расчета ΔR в течение всего периода опыта через каждые три минуты измеряли сопротивление медного термометра. По экспериментальным точкам строили графики зависимости сопротивления термометра (рис. 10). Как уже указывалось, калориметр и без ввода тепла имеет температурный ход. Поэтому истинное изменение сопротивления будет выражаться соотношением (см. рис. 10)

$$\Delta R = R_m - R_0 + \delta R, \tag{II.27}$$

где R_0 — сопротивление термометра в момент ввода измеряемого количества тепла при калибровке (или в момент сброса образца при проведении эксперимента); R_m — максимальное наблюдаемое сопротивление; δR — изменение сопротивления вследствие теплообмена между блоком и оболочкой.

Рис. 10. Полуграфический метод расчета исправленного на теплообмен изменения сопротивления.

Мы использовали полуграфический метод расчета истинного измерения сопротивления [77] как при определении теплового значения калориметра, так и при проведении экспериментов. Как можно видеть из рис. 10, истинное изменение сопротивления будет равно

$$\Delta R = R_a - R_b. \tag{II.28}$$

Соотношение (II.28) показывает, что нет необходимости отдельно определять δR, а достаточно найти R_a и R_b. Для этого из протокола опыта находим начальную и конечную скорости измерения сопротивления

$$V_0 = \frac{R_0 - R_н}{\tau_0}; \tag{II.29}$$

$$V_k = \frac{R_x - R_k}{\tau_k - \tau_x}, \tag{II.30}$$

где R_0 — сопротивление термометра в начале главного периода опыта; $R_н$ — сопротивление в начале опыта; R_x — сопротивление, после которого наблюдается равномерный линейный спад сопротивления (устанавливается стационарный теплообмен); R_k — сопротивление термометра в конце опыта; τ_0 — время начального периода; τ_k — суммарное время проведения эксперимента; τ_x — время, после которого устанавливается стационарный теплообмен.

Сопротивления R_a и R_b могут быть рассчитаны по уравнениям

$$R_a = R_k + V_k(\tau_k - \tau); \quad (II.31)$$

$$R_b = R_0 + V_0(\tau - \tau_0), \quad (II.32)$$

где τ — время, за которое достигается конвергенционная температура блока, т. е. та температура, при которой отсутствует теплообмен между блоком и оболочкой.

Величину τ определяли из графика опыта путем нахождения соответствующего этому времени сопротивления R

$$R = R_0 + \frac{R_M - R_0}{2}. \quad (II.33)$$

Расчет ΔR более строгими методами (с применением графического интегрирования) [77] не привел к отклонениям в величине ΔR, выходящим за пределы погрешностей калибровки калориметра.

Таким образом, для вычисления количества тепла, внесенного образцом в калориметр, достаточно найти ΔR и рассчитать искомую величину по формуле (II.26). Однако, результат в этом случае может оказаться заниженным, поскольку образец теряет часть тепла при падении в калориметр за счет излучения. Расчет поправки на потери тепла за счет излучения Q'' производят по формуле Стефана — Больцмана

$$Q'' = \sigma\varepsilon S\tau T^4, \quad (II.34)$$

где σ — константа; ε — интегральный коэффициент излучения материала образца при данной температуре; S — поверхность образца; τ — время падения образца в калориметр; T — абсолютная температура.

Согласно уравнению (II.21), тепловое значение калориметра имеет физический смысл суммарной теплоемкости всех частей, составляющих калориметрическую систему, в интервале температур $\Delta t = \Delta T' + \delta$. В некоторых случаях величина H может быть вычислена по весу и теплоемкости веществ, входящих в калориметрическую систему. Однако, это вычисление редко может дать правильные результаты, поскольку, во-первых, теплоемкость различных веществ, составляющих калориметрическую систему, не всегда известна с требуемой точностью, во-вторых, в калориметрическую систему, как правило, входят такие материалы, вес (а иногда и состав) которых трудно установить. И, наконец, калориметрическая система часто не имеет четко определенных границ. Например,

невозможно указать, какая часть выступающего из калориметра стержня термометра или других деталей должна быть отнесена к калориметрической системе. Кроме того, при таком определении теплового значения калориметра величина $\Delta t = \Delta T + \delta$ в уравнении (II.21) должна быть измерена в градусах Международной температурной шкалы, что требует проградуированного в градусах этой шкалы термометра и связано с необходимостью введения в его показания большого числа поправок.

В нашей работе был применен сравнительный метод калибровки калориметра [79], при использовании которого все указанные выше осложнения отпадают. Суть сравнительного метода калибровки заключается в следующем. При введении в калориметр неизвестного количества тепла Q_x сопротивление термометра возрастает на ΔR_x. Чтобы по этой величине рассчитать искомое количество тепла, необходимо знать константу калориметра. Для этого следует подвести к нему, по возможности в близких к опыту условиях, известное количество тепла $Q_{изв}$, выбранное таким образом, чтобы изменение сопротивления термометра $\Delta R_{изв}$ было возможно близким к ΔR_x. Поскольку калориметрическая система в обоих опытах одна и та же, а условия их проведения близки, то можно считать, что достаточно строго выполняется соотношение

$$\frac{Q_x}{Q_{изв}} = \frac{\Delta R_x}{\Delta R_{изв}}, \quad (II.35)$$

из которого искомая величина Q_x может быть легко найдена, а именно

$$Q_x = H\Delta R_x, \quad (II.36)$$

где $H = Q_{изв}/R_{изв}$.

Электрическая схема, использовавшаяся нами для калибровки калориметра, показана на рис. 8. Введение в калориметр известного количества тепла $Q_{изв}$ осуществляли пропусканием через нагреватель блока 5 постоянного тока от батареи кислотных аккумуляторов 13_2. Для стабилизации напряжения аккумуляторов в начальный период применяли балластное сопротивление 7, равное примерно сопротивлению нагревателя. Напряжение на концах нагревателя измеряли через двигатель *Д*-1 класса 0,01 высокоомным потенциометром *Р*-300 класса 0,015. Силу тока в цепи определяли тем же потенциометром по падению напряжения на концах стандартного сопротивления 10 в 1 *ом* типа *Р*-321 класса 0,01. Время отсчитывали секундомером типа *М*-20, выверенным по сигналам точного времени. Для возможности ввода одного и того же количества тепла за разные промежутки времени путем регулировки подаваемого на нагреватель тока в цепи имеется также реостат 8 с контрольным амперметром 12. Количество подведенного тепла определяли по закону Джоуля – Ленца

$$Q = 0{,}2388\ UJ\tau\ кал. \quad (II.37)$$

При этом принималось, что 1 *кал* = 4,1868 *абс. дж*.

Для определения теплового значения калориметра было проведено семь независимых опытов с изменением количества вводимого в калориметр тепла при постоянном времени нагрева, а также при введении одного и того же количества тепла за различные промежутки времени.

Результаты измерения константы калориметра (табл. 1) показывают, что ее значение не зависит от количества подведенного тепла в интервале 400—2000 *кал* (абсолютная ошибка H менее 0,1%). Следует, вероятно, ожидать, что и при уменьшении количества подведенного тепла значение константы калориметра останется постоянным. Заметим, что калибровка калориметра, как и последующие эксперименты, была проведена при наличии в системе вакуума не хуже $5 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.* Относительная величина поправки на теплообмен в этих условиях не превышала 5%.

Таблица 1

Результаты калибровки калориметра

$Q_{изв}$, *кал*	$R_{изв}$, *ом*	*H*, *кал/ом*
405,17	0,1001	4044,15
585,31	0,1447	4044,02
711,29	0,1759	4043,32
980,77	0,2427	4041,24
1174,15	0,2902	4049,48
1195,73	0,2955	4044,46
1980,74	0,4901	4041,49

$H_{ср} = 4044{,}32 \pm 1{,}05$ *кал/ом*

Ошибки измерения энтальпии твердых тел в настоящей методике связаны прежде всего с погрешностями в калибровке прибора, некоторыми неточностями измерения температуры образца, его веса, а также расчета поправки на потери тепла образцом при падении в калориметр.

Рассмотрим детально каждую из этих групп ошибок. Для анализа ошибок, возникающих при калибровке калориметра, преобразуем уравнение (II.26), подставив в него Q из (II.37),

$$H = \frac{0{,}2388 \cdot U_1 \cdot J \cdot \tau}{\Delta R}. \qquad (II.38)$$

Учтем также, что ток, протекающий через нагреватель при калибровке калориметра, находили по падению напряжения на концах стандартного сопротивления $U_2/R_{с.с}$. Тогда

$$H = \frac{0{,}2388 \cdot U_1 \cdot U_2 \cdot \tau}{\Delta R \cdot R_{с.с}}. \qquad (II.39)$$

Отсюда относительная ошибка определения теплового значения калориметра

$$\frac{\delta H}{H} = \frac{\delta U}{U_1} + \frac{\delta U_2}{U_2} + \frac{\delta \tau}{\tau} + \frac{\delta \Delta R}{R} + \frac{\delta R_{с.с}}{R_{с.с}}. \qquad (II.40)$$

Относительная погрешность в истинном изменении сопротивления термометра в этом выражении удвоена, поскольку величина ΔR представляет собой разность двух величин, установленных каждая с некоторой неточностью. При использовании делителя Д-1 ошибка в измерении напряжения на потенциометре Р-300 $\delta U =$

$= 0{,}00075$ *в* при измерении в пределах 5—10 *в* и 0,00015 *в* — пределах 1—2 *в*. Поэтому при численных значениях U_1 и U_2, изменяющихся при калибровке в пределах 5—10 и 1—2 *в*, соответственно, относительная ошибка составит 0,01%. Общее время включения нагревателя колебалось от 300 до 1200 *сек*. Точность отсчета времени секундомером М-20 с поправкой на неравномерность его хода в горизонтальном положении составляла 0,1 *сек*, сопротивление эталонной катушки $R_{с.с}$ — 1 *ом* с ошибкой (по паспорту) 0,01%.

Изменение сопротивления термометра при калибровке колебалось (0,1—0,35 *ом*). Последнее измеряли с точностью 0,0001 *ом*.

Таким образом, тепловое значение калориметра определяли с точностью

$$\frac{\delta H}{H} = \left(\frac{0{,}0075}{7{,}5} + \frac{0{,}00015}{1{,}5} + \frac{0{,}1}{750} + \frac{2 \cdot 0{,}0001}{0{,}25} + \frac{0{,}0001}{1}\right) \cdot 100 = 0{,}12. \qquad (II.41)$$

Абсолютная ошибка при взвешивании исследуемых образцов на аналитических весах АДВ-200 составляла 0,0002 *г*, что при весе образцов 4—5 *г*, использовавшихся в опытах, внесет дополнительную погрешность в энтальпию в размере 0,005%.

Следующую группу составляют ошибки, связанные с неточностью расчета потерь тепла образцом за время падения в калориметр. Они обусловлены неточным знанием коэффициента излучения материала образца, погрешностями в определении его поверхности и времени падения. Однако, как показали расчеты, потери тепла образцом за время падения в калориметр не превышали 5%.

Основная погрешность при нахождении температурной зависимости энтальпии на данной установке вносится неточностью измерения температуры.

Температуру образца в печи измеряли по яркостной температуре оптическим микропирометром ОМП-019 с воспроизводимостью измерений температуры 1—3° в интервале температур 1300—2500° К. Абсолютная погрешность в определении температуры в диапазоне 1200—1800° К равна 10°, в 1900—2800° К — 15°. Проверка пирометра по эталонным температурным лампам показала хорошее соответствие эксплуатационных характеристик паспортным данным.

Поскольку измерения проводили через смотровое окно в корпусе печи, то специальной серией опытов была установлена поправка на поглощение излучения смотровым стеклом.

Среди погрешностей измерения температуры образца заслуживают внимания следующие:

1. Неравномерный нагрев из-за градиента температуры вдоль нагревателя. В центральной части нагревателя на участке 40 *мм* изменение температуры по его высоте было не больше ±5°. Учитывая также, что максимальный размер образца никогда не превышал 10 *мм*, можно ожидать, что эта величина будет еще меньше.

2. Ошибка за счет несовершенства модели черного тела в образце. Согласно нашим оценкам, эта величина составляет ±4°. Однако,

если учесть, что сама печь вместе с отверстиями в экранах для измерения температуры обладает большим коэффициентом черноты, то эта ошибка будет еще меньше.

3. Неточность поправки на поглощение излучения смотровым стеклом в серии выполненных опытов составляла 2%, что при максимальном значении данной поправки, равном 20°, вносит пренебрежимо малый вклад в общую погрешность измерения температуры.

4. Основная ошибка при измерении температуры пирометром ОМП-019 вносится его конструктивными особенностями. Согласно паспортным данным эта величина составляет 0,8%.

Рис. 11. Энтальпия вольфрама:
Δ — наши данные; ○ — данные работы [80].

Таким образом суммарная относительная ошибка при измерении температуры составит 0,9%.

Эксперименты проводили таким образом, чтобы изменение температуры блока не превышало 1° и не было необходимости вводить поправку на приведение измеренного количества тепла к 298° К.

Суммируя изложенное, можно заключить, что общая относительная погрешность определения энтальпии по данной методике представляет собой в основном сумму ошибок, возникающих при калибровке калориметра, определении температуры образца и его веса, и составляет 1,1%.

Для окончательного суждения о возможностях данной калориметрической методики было предпринято измерение теплосодержания вольфрама, значения энтальпии которого при высоких температурах надежно установлены [80]. При исследовании использовались образцы вольфрама, очищенные электроннолучевой плавкой, изготовленные в виде цилиндров диаметром 8 *мм*. Вес их составлял около 10 *г*. С целью более тщательного расчета потерь тепла за время падения образцов в калориметр поверхность их была отполирована.

Сопоставление наших данных с наиболее надежными литературными [80] (рис. 11) показывает, что их различие во всем исследованном интервале температур не превышает 0,7%, что не выходит за пределы погрешности измерения энтальпии на описанной установке.

Воспроизводимость значения энтальпии при одной и той же температуре, определенная по результатам пяти опытов, составляла 0,45% (среднее значение). Максимальное отклонение отдельного измерения от среднего значения не превышало 0,75%.

Аналогичные установки описаны также в работах [81, 82]. Для исследования энтальпии и теплоемкости на приборе [82] не-

обходимы образцы большой массы, что затрудняет его использование при изучении свойств дефицитных и дорогостоящих материалов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ

Калориметрические измерения теплот образования карбидов выполнены в основном сжиганием навески карбида в кислороде [83—91]. Измерения проводят следующим образом. Навески подлежащего к сожжению карбида помещают на специальной подставке в герметично закрывающийся сосуд (калориметрическую бомбу), снабженный устройством, позволяющим в нужный момент произвести тем или иным способом поджигание карбида. В бомбу вводят кислород до давления 15—40 *ат* и устанавливают ее в калориметр, имеющий, как правило, изотермическую оболочку. Калориметрический опыт при этом имеет много общего с проведением измерений теплоемкости методом смешения. В опыте вычисляют изменение температуры калориметра за счет сгорания данного количества исследуемого вещества. Зная константу калориметра, установленную в предварительных опытах, вычисляют количество теплоты, выделившееся при сгорании карбида. Исправив полученную величину рядом поправок, находят стандартную энтальпию сгорания карбида. Энтальпию образования карбида в стандартных условиях вычисляют по закону Гесса, используя энтальпию сгорания карбида и теплоты образования продуктов реакции.

Конструкцию прибора и методические особенности исследования энтальпии образования карбидов рассмотрим на примере установки, созданной в Московском госуниверситете [92—94], которая была использована для прецезионного исследования энтальпий образования карбидов тантала и ниобия в области гомогенности.

Установка (рис. 12) состоит из термостата, служащего для поддержания постоянной температуры оболочки калориметра, калориметра и калориметрической бомбы. Поддержание постоянной температуры воды в термостате ($t = 25 \pm 0{,}002°$ С) осуществляется автоматически с помощью нагревателя термостата, холодильника, высокочувствительного контактного термометра и регистрирующего термометра. Вода в термостате интенсивно перемешивается двумя мешалками.

Особенностью калориметра в данной установке является отсутствие крышки на калориметрическом сосуде, которая обычно применяется для предотвращения испарения калориметрической жидкости (в данном случае воды), и связанных с этим ошибок измерения. Предотвращение испарения воды из калориметра достигается за счет нанесения на поверхность воды небольшого количества (10—20 капель) трансформаторного или вазелинового масла и герметизации оболочки калориметра крышкой.

Емкость калориметрического сосуда 3 *л*. Для ускорения главного периода опыта калориметрическая жидкость перемешивается

мешалкой, приводимой в движение синхронным двигателем (560 *об/мин*).

Для предотвращения передачи тепла от термостата к калориметру путем теплопроводности по оси мешалки используется теп-

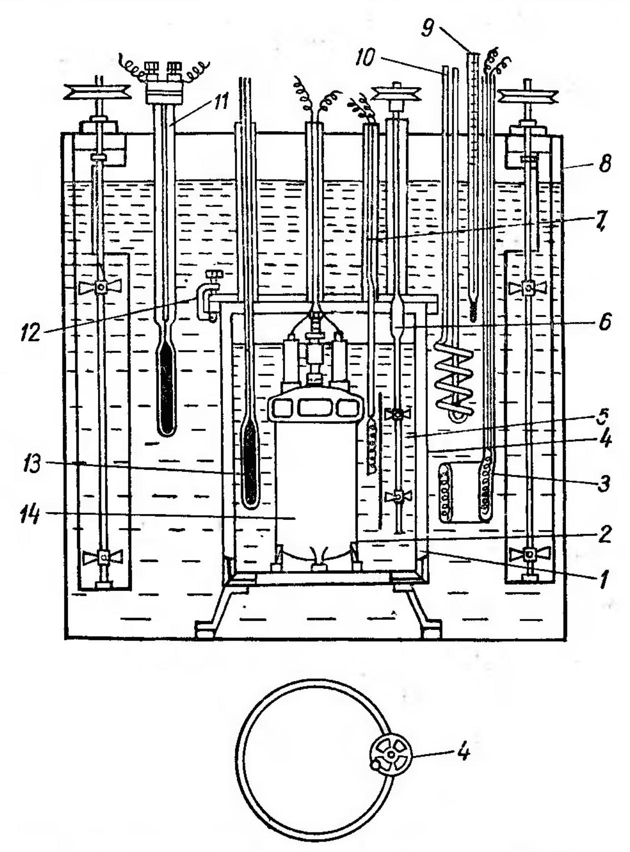


Рис. 12. Установка для определения энтальпии образования методом сжигаиия в калориметрической бомбе (конструкция МГУ):

1 — калорнметрический сосуд; *2* — бомба; *3* — нагреватель термостата; *4* — труба, в которой расположена мешалка калориметра; *5* — ось мешалки; *6* — теплоизоляциоиная муфта; *7* — нагреватель калориметра; *8* — виешняя стенка термостата; *9* — термометр для регистрации температуры оболочки; *10* — змеевик для охлаждения термостата; *11* — высокочувствительиый коитактный термометр; *12* — крышка оболочки, в которой расположен калориметр; *13* — термометр калориметра; *14* — оболочка калориметра (в нижней части рисунка даи разрез калориметрическогс сосуда).

лоизоляционная муфта. Зазор между стенкой калориметрического сосуда и оболочкой, в которую он помещен, 10 *мм*.

Калориметрическая бомба (рис. 13) самоуплотняющегося типа [77], состоящая из корпуса, головки и накидной гайки, имеет два

клапана для впуска и выпуска кислорода (клапан для выпуска газов на рис. 13 не показан). Впускной клапан соединен с трубкой, доходящей почти до дна бомбы. Это облегчает промывание последней кислородом. Трубка одновременно может служить для крепления к ней кольца, на котором устанавливается тигелек с образцом сжигаемого вещества. Серебряные электроды, соединенные с выводными контактами, служат для накаливания электрическим током платиновой проволоки с целью инициирования процесса горения и питания печи, встроенной в бомбу для предварительного подогрева подлежащих сожжению трудновоспламеняемых веществ. Так как при исследовании стандартных теплот образования карбидов печь не применялась, мы не будем рассматривать ее конструкцию.

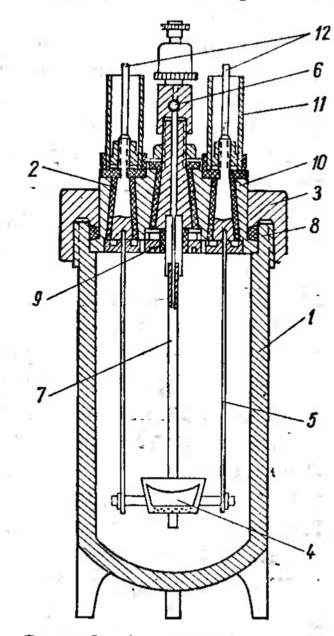


Рис. 13. Калориметрическая бомба:

1 — корпус; *2* — головка; *3* — иакидная гайка; *4* — печь; *5* — серебряные электроды; *6* — впускной клапан; *7* — трубка для ввода газа; *8* — резииовая прокладка; *9* — огнеупорный слой; *10* — эбонитовая втулка; *11* — муфта; *12* — выводные контакты.

Уплотнение бомбы осуществляли резиновыми прокладками. Выводные контакты электрически изолированы от головки бомбы эбонитными втулками. Нижняя часть головки бомбы, в которой расположены уплотняющие конструктивные элементы для предотвращения прямого воздействия сгорающего вещества, футерована огнеупорным слоем.

Тепловое значение калориметрической системы (около 2600 *кал/град*) было установлено с точностью ± 0,02% путем сожжения в бомбе эталонной бензойной кислоты в восьми независимых опытах.

При определении теплоты образования карбидов навеску препарата (0,9 *г*) помещали в тонкостенную кварцевую чашечку, имевшую форму полусферы, которую вставляли в платиновый чехол такой же формы. Чашечку с карбидом устанавливали в кварцевом приборчике для сожжения. Бомбу (емкостью 0,3 *л*) наполняли кислородом, очищенным от горючих примесей, CO_2 и H_2O [95], до давления 15—30 *атм* в зависимости от сжигаемого карбида. Необходимое давление кислорода определяли экспериментально в предварительных опытах. Его подбирали таким, чтобы сгорание навески было наиболее полным и не наблюдалось распыление твердых продуктов сгорания в бомбе.

Препарат поджигали хлопчатобумажной нитью весом 0,9 *мг*, воспламеняющейся от накаливаемой электрическим током платиновой проволочки. Благодаря дозировке электроэнергии, отпала

необходимость учета поправки на тепло, вводимое в бомбу при накале проволочки [96].

Перед началом опыта калориметр с помощью нагревателя выводили на необходимый температурный режим. Далее следует начальный период опыта, в течение которого измеряется температурный ход калориметрической системы. В главном периоде опыта проводили сжигание навески исследуемого вещества. После окончания процесса распределения выделившегося тепла наступает конечный период. В течение всего опыта через каждые 30 *сек* проводили измерения температуры калориметра.

Результаты измерения используются для вычисления исправленной на теплообмен величины подъема температуры в опыте. Поправку на теплообмен к измеренному в опыте подъему температуры калориметра вводят с помощью формулы Реньо — Пфаундлера — Усова [77]

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0}\left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_1^{n-1} t_i - n \cdot \theta_0\right), \quad \text{(II.42)}$$

где V_0, V_n — скорости изменения температуры, соответственно, в начальном и конечном периодах опыта (равные соответствующей разности температур, деленной на число отсчетов температуры в периоде); θ_0, θ_n — средние температуры калориметра, соответственно, в начальном и конечном периодах опыта; t_0, t_n — начальная и конечная температуры калориметра в главном периоде опыта; n — число отсчетов в течение главного периода; t_i — значения температуры во время последовательных отсчетов на протяжении главного периода опыта.

Для того чтобы надежно установить стандартную теплоту сгорания карбида, необходимо тщательно контролировать полноту сгорания навески. Опыты показали, что полноту сгорания по металлу и углероду определять необходимо раздельно.

Для этой цели служил прибор, используемый обычно для микроопределений углерода и водорода в органических веществах [97]. Твердые продукты сгорания переносились в кварцевую лодочку, где прокаливались (дожигались) в приборах при 1050° С в течение 1,5 *ч* в токе кислорода. В результате устанавливали количества образующегося CO_2 (m_{CO_2}), выделившейся воды (m_{H_2O}) — продукты сгорания карбидов оказались несколько гигроскопичными — и изменение веса лодочки с продуктами сгорания (Δm). При вычислении по этим данным количеств недогоревшего углерода и металла необходимо принять во внимание следующие обстоятельства.

I. Твердые продукты сгорания карбидов адсорбируют в бомбе некоторое количество CO_2. Для его определения в специальных опытах продукты сгорания карбидов прокаливали при 1050° С в токе аргона, очищенного от кислорода. При этом учитывали поправку на образование CO_2 за счет реакции между недогоревшим углеродом и окислом металла. В некоторых опытах [90] можно было констатировать полное сгорание по углероду и металлу, так как убыль

веса твердых продуктов сгорания при прокаливании в кислороде, без поправки на гигроскопичность, была равна количеству CO_2, найденному при прокаливании в аргоне. Следовательно, в этих опытах весь выделившийся при прокаливании в кислороде углекислый газ адсорбирован твердыми продуктами сгорания. Количество адсорбированного CO_2 (m'_{CO_2}) составляло от 0,20 до 0,30 *мг*. Поэтому при расчете недогоревших углерода и металла принималось, что количество адсорбированного углекислого газа равно тому количеству CO_2, которое было экспериментально найдено при прокаливании в кислороде твердых продуктов сгорания. Такой способ расчета содержит некоторый элемент неопределенности, поскольку количество адсорбированного CO_2 может варьироваться от 0,20 до 0,30 *мг*. Однако суммарная поправка на недогорание углерода и металла может быть искажена менее чем на 0,01% от измеряемой величины теплоты сгорания карбида, что несущественно.

II. Кварцевая лодочка с продуктами сгорания при выдерживании ее после прокаливания в шкафчике весов (около 20 *мин*) адсорбирует некоторое количество влаги из воздуха. m'_{H_2O} также практически постоянно от опыта к опыту и равно $0{,}10 \pm 0{,}2$ *мг*.

Расчет количеств недогоревших в опыте металла m_{Me} и углерода m_C проводили по формулам

$$m_C = (m_{CO_2} - m'_{CO_2}) \cdot \frac{A_C}{M_{CO_2}}, \quad \text{(II.43)}$$

$$m_{Me} = (m_{H_2O} + m_C + m'_{CO_2} - m'_{H_2O} - \Delta m)\frac{A_{Me}}{1{,}25 M_{O_2}} = m_{O_2} \cdot \frac{A_{Me}}{1{,}25 M_{O_2}}, \quad \text{(II.44)}$$

где A_C, A_{Me} — атомные веса углерода и металла; M_{CO_2}, M_{O_2} — молекулярные веса CO_2 и кислорода; Δm — разность в весе лодочки с продуктами сгорания карбида до и после прокаливания; m_{O_2} — количество кислорода, присоединившееся к металлу при дожигании.

Газы, выпускавшиеся из бомбы, тщательно анализировались количественно на содержание в них CO_2 и CO. Чувствительность анализа на CO составляла $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ *г* CO [98]. При заметных количествах CO (от 0,1 *мг* и выше) необходимо при расчетах вводить поправку на ее образование. Окисел металла из продуктов сгорания подвергают рентгенографическому анализу. Если кристаллическая модификация окисла, образующегося при сожжении карбида, отличается от той, что возникает при сожжении металла, то необходимо еще ввести поправку на теплоту соответствующего фазового перехода.

Сжигаемый карбид должен быть тщательно проанализирован на возможные примеси. На наличие примесей в результаты расчета вводятся соответствующие поправки; о способе их введения будет сказано ниже.

Общее количество тепла Q, переданное калориметру в результате сгорания навески карбида, вычисляли как произведение подъема температуры в главном периоде опыта, исправленного необходимыми поправками ΔQ, и теплового значения калориметра W. Количество тепла Q', выделившееся при полном сгорании навески препарата, рассчитывают по величине Q с учетом поправок на сгорание хлопчатобумажной нити, служившей для поджигания препарата, на недогорание углерода и металла и образование CO. Изотермическую теплоту сгорания ($-\Delta U_b$) препарата при начальной температуре калориметрического опыта в условиях сожжения в бомбе рассчитывали по формуле

$$-\Delta U = Q'/m. \qquad (II.45)$$

Для вычисления теплот сгорания чистых карбидов к измеренным величинам вводили поправки на примеси, содержащиеся в них. Расчет проводили с использованием следующей системы термохимических уравнений

$$Q_1 - \text{MeC}_x\,(\text{чистый}) + (\text{примеси}) = \text{препарат MeC}_x; \qquad (II.46)$$

$$Q_2 - \text{препарат MeC}_x + n_1O_2 = n_2\,\text{Me}_kO_l + n_3CO_2 + \text{продукты сгорания примесей}; \qquad (II.47)$$

$$Q_3 - \text{примеси} + n_4O_2 = \text{продукты сгорания примесей}; \qquad (II.48)$$

$$Q_4 - \text{MeC}_x\,(\text{чистый}) + (n_1 - n_4)\,O_2 = n_2\text{Me}_kO_l + n_3CO_2, \qquad (II.49)$$

где Q_1 — количество тепла, выделяющееся при растворении всех примесей в 1 *г* препарата; $Q_2 = (-\Delta U_b)$ — количество тепла, полученное при сгорании 1 *г* препарата; Q_3 — количество тепла, выделяющегося при сгорании примесей (включая свободный углерод), содержащихся в 1 *г* препарата.

Для расчетов использовали величину Q_1, взятую как среднее из значений, вычисленных по следующим двум крайним вариантам. В первом варианте предполагалось, что теплоты растворения всех металлических примесей и кремния равны величинам теплот присоединения их к углероду с образованием высших карбидов, а теплоты растворения кислорода, азота и водорода — величинам образования высшего окисла, нитрида, гидрида. Во втором варианте предполагалось, что все примеси растворены в карбиде с теплотой растворения, равной нулю.

Величину Q_3 вычисляли по теплотам сгорания примесей (в свободном состоянии), содержащихся в 1 *г* препарата. Данные для расчета Q_1, Q_2 и Q_3 взяты из справочника [99]. Теплоты сгорания чистых карбидов вычисляли по формуле

$$-(\Delta U)_{\text{испр}} = \frac{Q_4}{a} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{a}, \qquad (II.50)$$

где a — количество карбида в 1 *г* препарата.

Величина ΔU_b полученная как результат эксперимента, относится к изотермической реакции сгорания данного вещества при условиях, отличающихся от стандартных.

Обозначим символом ΔU^0 величину изменения внутренней энергии реакции сгорания карбида в стандартных условиях, т. е. когда начальные (навески карбида и кислород) и конечные (окисел металла и CO_2) продукты находятся при давлении 1 *атм* и температуре 25° C. Тогда величину ΔU^0 можно выразить [92]

$$-\Delta U^0 = -\Delta U_b - \Delta U_1 + \Delta U_2, \qquad (II.51)$$

где ΔU_1 — изменение внутренней энергии, обусловленное процессом перехода конечных веществ из стандартного состояния в начальное, ΔU_2 — изменение внутренней энергии, вызванное процессом перехода начальных веществ из их стандартного состояния в конечное.

Несмотря на то, что исходные вещества и продукты реакции находятся при равных давлениях, величина ΔU^0 является изменением внутренней энергии (а не энтальпии), поскольку в нее не входит работа, связанная с изменением объема системы.

Считают, что все участвующие в реакции газы при давлении 1 *атм* (а именно к этому давлению приведена величина ΔU^0) достаточно точно подчиняются уравнению состояния идеального газа, поэтому можно вычислить величину стандартной энтальпии сгорания по уравнению

$$\Delta H^0_{\text{сгор}} = \Delta U^0 + (n' - n)\,RT, \qquad (II.52)$$

где n', n — количество молей газа в правой и левой частях химического уравнения, описывающего процесс сгорания одного моля вещества.

Учитывая (II.51), стандартная энтальпия сгорания через экспериментально получаемую величину ΔU_b выразится уравнением

$$\Delta H^0_{\text{сгор}} = -\Delta U_b - \Delta U_1 + \Delta U_2 + (n' - n)\,RT. \qquad (II.53)$$

Из всех поправок [ΔU_1, ΔU_2, $(n' - n)\,RT$], вводимых для получения из экспериментально получаемой величины ΔU_b стандартной энтальпии сгорания $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ при исследовании карбидов [86, 90, 91], существенной оказалась только поправка $(n' - n)\,RT$, которая при исследовании карбидов тантала [86] составляла около 0,7 *ккал*. Другие поправки были оценены и оказались пренебрежимо малыми.

Следовательно, для частного случая сжигания карбидов имеем

$$\Delta H^0_{\text{сгор}} = -\Delta U_b + (n' - n)\,RT. \qquad (II.54)$$

Имея стандартные теплоты сгорания карбида и образования получающихся в результате реакции окислов $\Delta H_f\,(\text{MeO}_2)$ и $\Delta H_f\,(CO_2)$ по закону Гесса с использованием следующей системы уравнений:

$$\text{MeC}_{(\text{тв})} + 2O_2 = \text{MeO}_{2(\text{тв})} + CO_2 + \Delta H^0_{\text{сгор}}; \qquad (II.55)$$

$$C_{(\text{тв})} + O_2 = CO_2 + \Delta H^0_f\,(CO_2); \qquad (II.56)$$

$$\text{Me}_{(\text{тв})} + O_2 = \text{MeO}_2 + \Delta H^0_f\,(\text{MeO}_2) \qquad (II.57)$$

находят теплоту образования карбида

$$Me_{(тв)} + C_{(тв)} = MeC_{(тв)} + \Delta H^0_{сгор} [\Delta H_f (CO_2) + \Delta H^0_f (MeO_2)]. \quad (II.58)$$

Как видно из уравнения (II.58), теплота образования карбида

$$\Delta H^0_f (MeC_{(тв)}) = \Delta H^0_{сгор} - [\Delta H_f (CO_2) + \Delta H^0_f (MeO_2)]. \quad (II.59)$$

Уравнение (II.59) позволяет заключить, что для надежного измерения энтальпии образования карбида (величина порядка 20—50 *ккал/моль*) необходимо знание с очень высокой степенью точности теплоты его сгорания и теплот образования соответствующих окислов, так как теплота образования карбида представляет собой разность больших величин, превышающих ΔH^0_f примерно на порядок. Ошибка определения стандартной энтальпии образования карбидов тантала и ниобия в работах [86, 90, 91] составляла 3—5%. Для повышения точности получаемых значений теплоты образования целесообразно использование таких термохимических реакций сжигания в различных реагентах или же растворения, при которых искомая величина незначительно отличалась бы от значений теплот, разностью которых она является.

ГЛАВА III

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАРБИДОВ

Система Ca — C. Кальций с углеродом образует один карбид CaC_2 четырех модификаций [13]. Наиболее изученными являются α-CaC_2 с гранецентрированной тетрагональной решеткой, существующая до температуры 720° K, и β-CaC_2, устойчивая выше 720° K, кристаллизующаяся в триклинной сингонии.

Авторы [100], ссылаясь на [101], рекомендуют следующие температурные зависимости теплоемкости (*кал/моль · град*) и энтальпии (*кал/моль*) карбида кальция:

для интервала температур 298 — 720°K (α - CaC_2)

$$C_p = 16,40 + 2,84 \cdot 10^{-3} T - 2,07 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (III.1)$$

$$H^0_T - H^0_{298} = 16,40 \cdot T + 1,42 \cdot 10^{-3} \cdot T^1 + 2,07 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 5700, \quad (III.2)$$

а для температурного интервала 720—1300° K (β - CaC_2)

$$C_p = 15,40 + 2,00 \cdot 10^{-3} T, \quad (III.3)$$

$$H^0_T - H^0_{298} = 15,40T + 1,00 \cdot 10^{-3} T^2 - 3150. \quad (III.4)$$

Другие работы, посвященные исследованию энтальпии и теплоемкости карбида кальция, нам неизвестны.

Система Be — C. Средняя теплоемкость Be_2C методом смешения исследована в работе [102]. Измерения проведены в вакууме в интервале 293—1373° K. При высоких температурах вносилась некоторая ошибка из-за окисления никелевой капсулы, использованной в работе, и изменения состава образца (капсула не была герметичной). До экспериментов препарат содержал 80% Be_2C, остальное — окислы и нитриды бериллия. После опытов количество Be_2C снижалось до 74% с соответствующим возрастанием окислов и нитридов бериллия. Поправка на наличие последних не вводилась. Ошибка измерений по оценкам авторов работы [102] составляет 10—15%.

Уравнение средней теплоемкости (*кал/г*) карбида бериллия, полученное в этой работе, имеет вид

$$\bar{C}_p = 0,34 + 0,17 \cdot 10^{-3} \cdot t, \quad (III.5)$$

где t — температура в °C.

С использованием этого уравнения в [24] рассчитаны основные термодинамические характеристики Be_2C (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические характеристики Be_2C

T, °K	C_p, кал/моль×град	$H^0_T - H^0_{298}$, кал/моль	S^0_T, кал/моль×град	Φ''_T, кал/моль×град
298	10,337	0	3,900	3,900
300	10,356	19	3,964	3,901
400	11,380	1106	7,084	4,319
500	11,891	2270	9,968	5,428
600	12,402	3484	11,891	6,084
700	14,444	4835	13,969	7,062
800	15,465	6339	15,976	8,052
900	16,486	7937	17,856	9,037
1000	17,507	9636	19,646	10,010
1100	18,529	11438	21,363	10,965
1200	19,550	13342	23,019	11,901
1300	20,318	15337	24,616	12,818
1400	20,860	17398	26,142	13,715
1500	21,243	19504	27,595	14,592
1600	21,517	21643	28,976	15,449
1700	21,712	23805	30,286	16,283
1800	21,833	25983	31,531	17,096
1900	21,898	28170	32,714	17,888
2000	21,922	30361	33,838	18,658
2100	21,940	32554	34,908	19,406
2200	21,961	34749	35,929	20,134
2300	21,980	36946	36,905	20,842
2400	22,000	39145	37,841	21,531

Система B — C. Бор с углеродом образует карбиды B_4C, $B_{13}C_2$ и $B_{12}C$ [51]. Наиболее изученная фаза B_4C. Теплоемкость B_4C при низких температурах исследована в работе [61], где использован гранулированный B_4C, содержащий 4% свободного углерода в виде графита. Измерения выполнены адиабатическим методом в интервале 55—295° K. В результаты введена поправка на наличие в препарате свободного углерода. Ошибка измерения не превышала 0,5% (табл. 3). Энтропия карбида при 298,16 равна 6,47 ± ± 0,07 *кал/моль · град.*

Таблица 3

Теплоемкость B_4C при низких температурах, ***кал/моль·град***

T°, K	C_p	T°, K	C_p	T°, K	C_p
54,5	0,162	112,7	1,693	214,0	7,470
58,5	0,219	122,7	2,125	224,3	8,124
62,3	0,278	133,0	2,631	234,5	8,784
66,2	0,351	143,4	3,170	244,7	9,423
70,6	0,432	153,5	3,717	254,8	10,05
75,0	0,523	163,6	4,307	264,9	10,66
80,1	0,638	174,1	4,939	275,3	11,33
83,6	0,725	184,3	5,567	284,5	11,85
92,1	0,964	194,0	6,163	294,3	12,36
102,0	1,281	204,1	6,823	—	—

Используя тот же образец, что и в работе [61], автор [71] методом смешения исследовал энтальпию B_4C при 400—1726° K. Ошибка определения энтальпии 1%. Полученное в этой работе уравнение энтальпии (*кал/моль*) карбида бора имеет вид

Таблица 4

Термодинамические характеристики B_4C

T, °K	C_p, кал/моль×град	$H^0_T - H^0_{298}$, кал/моль	S^0_T, кал/моль×град	Φ''_T, кал/моль×град
0	0	—1343	0	—
100	1,220	—1313	0,391	—
200	6,570	— 949	2,703	—
298	12,545	0	6,482	6,482
300	12,700	23	6,560	6,483
400	18,450	1617	11,106	7,064
500	21,400	3628	15,582	8,326
600	23,250	5865	19,555	9,780
700	24,580	8261	23,345	11,544
800	25,640	10773	26,699	13,233
900	26,530	13383	29,772	14,902
1000	27,320	16076	32,608	16,532
1100	28,040	18845	35,247	18.115
1200	28,830	21684	37,716	19,646
1300	29,380	24590	40,042	21,127
1400	30,000	27559	42,242	22,557
1500	30,610	30589	44,332	23,939
1600	31,210	33680	46,327	25,277
1700	31,800	36831	48,237	26,572
1800	32,380	40040	50,071	27,827
1900	32,951	43307	51,837	29,044
2000	33,520	46630	53,242	29,927
2100	34,086	50011	55,191	31,376
2200	34,650	53447	56,790	32,496
2300	35,205	56940	58,342	33,586
2400	35,760	60488	59,852	34,649
2500	36,315	64092	61,323	35,686
2600	36,870	67751	62,758	36,700
2700	37,420	71466	64.160	37,711

$$H^0_T - H^0_{298,16} = 22{,}99 \cdot T + 2{,}70 \cdot 10^{-3} T^2 + 10{,}72 \cdot 10^5 T^{-1} - 10\,690. \quad \text{(III.6)}$$

Для определения теплоемкости (*кал/моль · град*) рекомендовано выражение

$$C_p = 22{,}99 + 5{,}40 \cdot 10^{-3}\ T - 10{,}72 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \quad \text{(III.7)}$$

Таблица 5

Термодинамические характеристики Al_4C_3

T, °K	C_p, *кал/моль·град*	$H^0_T-H^0_0$, *кал/моль*	S^0_T, *кал/моль·град*	Φ'_T, *кал/моль·град*
0	0	0	0	0
5	0,001	0,001	0,000	0,000
10	0,005	0,012	0,002	0,000
15	0,017	0,062	0,006	0,001
20	0,041	0,195	0,013	0,003
25	0,095	0,520	0,027	0,006
30	0,188	1,207	0,052	0,012
40	0,549	4,667	0,149	0,032
50	1,183	13,106	0,262	0,073
60	2,083	29,236	0,626	0,139
70	3,191	55,444	1,028	0,236
80	4,437	93,495	1,534	0,366
90	5,753	144,41	2,133	0,518
100	7,099	208,66	2,808	0,722
120	9,819	377,80	4,343	1,194
140	12,503	601,21	6,059	1,765
160	15,048	876,98	7,897	2,416
180	17,424	1202,0	9,808	3,130
200	19,622	1572,8	11,579	3,895
220	21,628	1985,6	13,725	4,700
240	23,459	2436,7	15,687	5,534
260	25,136	2922,9	17,632	6,389
273	26,151	3260,2	18,897	6,691
280	27,651	3441,1	19,551	7,261
298	27,909	3936,3	21,264	8,062
300	28,035	3988,1	21,437	8,144
350	30,952	5466,5	25,990	10,371
400	33,104	7070,7	30,270	12,594
450	34,746	8768,6	34,268	14,782
500	36,064	10540	38,000	16,920
600	38,050	14252	44,761	21,009
700	39,479	18132	50,739	24,837
800	40,561	22136	56,085	28,415
900	41,411	26236	60,913	31,762
1000	42,099	30413	65,313	34,900
1100	42,669	34652	69,353	37,851
1200	43,150	38944	73,087	40,634
1300	43,563	43280	76,557	43,265
1400	43,922	47654	79,799	45,760
1500	44,239	52063	82,841	48,132
1600	44,521	56501	85,705	50,392
1700	44,774	60966	88,412	52,549
1800	45,004	65455	90,978	54,614
1900	45,213	69966	93,416	56,592
2000	45,406	74497	95,741	58,492

В [107] при исследовании теплоемкости B_4C в интервале 290—1300° К методом смешения получено уравнение (*кал/моль · град*)

$$C_p = 0{,}275 + 7{,}225 \cdot 10^{-2}t - 4{,}3125 \cdot 10^{-5}t^2, \qquad (III.8)$$

где t — температура, °С.

На основании результатов работ [61, 71] в [24] рассчитаны основные термодинамические характеристики карбида бора (табл. 4).

Система Al — C. Алюминий с углеродом образуют карбиды Al_3C_2 и Al_4C_3. Однако устойчивым в этой системе является только Al_4C_3 [47].

Авторы [100], ссылаясь на работу [101] для интервала температур 298—600° К, рекомендуют следующие уравнения теплоемкости (*кал/моль · град*) и энтальпии (*кал/моль*) Al_4C_3:

$$C_p = 24{,}08 + 31{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot T, \qquad (III.9)$$

$$H^0_T - H^0_{298} = 24{,}08 \cdot T + 15{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8585. \qquad (III.10)$$

В [104] исследованы теплоемкость и энтальпия Al_4C_3 в области 18—1173° К. Исходный препарат содержал (вес.%) 94,8 Al_4C_3; 1,3 $Al_{своб}$; 0,7 $C_{своб}$; 1,3 AlN; 2,0 Al_2O_3. Спектральным анализом установлено наличие 0,1—1,0% Fe и небольшие количества (0,01—0,001%) других примесей, главными из которых являются Si, V, Zr, Cu, Cr, Ni.

Исследование теплоемкости в этой работе выполнено адиабатическим методом при температурах 18—380° К. Ошибка измерения, по мнению авторов, не превышала 0,1%. Теплосодержание Al_4C_3 изучали с помощью ледяного калориметра Бундена при 273—1173° К с погрешностью около 1%.

Значения энтальпий (*кал/моль*), полученные в [104], описываются уравнением

$$H^0_T - H^0_{273,15} = 19771{,}1 + 47{,}5557 \cdot T + 1{,}927 \cdot 10^{-4}T^2 - 13452{,}4 \lg T. \qquad (III.11)$$

На основании проведенных измерений авторы [104] рассчитали основные термодинамические характеристики Al_4C_3 (табл. 5). Значения параметров в интервале 0—18° К получены экстраполяцией без оценки возможной погрешности.

Система Si — C. Кремний с углеродом образует одно соединение SiC двух модификаций α и β, которые могут сосуществовать в широком интервале температур [13]. β-SiC имеет кубическую, а α-SiC — гексагональную структуру.

Технический гексагональный карбид кремния может быть в виде двух структурных форм: SiC—II (зеленый карбид кремния) и SiC—III (черный карбид кремния).

Теплоемкость SiC при низких температурах (54—295° К) с помощью адиабатического калориметра исследовал автор [61]. Образец содержал (вес.%) 99 SiC и 0,6 SiO_2, на наличие которого вводили поправку. Ошибка измерения C_p не превышала 0,5%. Значения

теплоемкости, полученные в этой работе, приведены в табл. 6. Согласно результатам [61], энтропия SiC при 298,15° K составляет 3,95 ± 0,04 *кал/моль · град*. В справочнике Бюро стандартов США [105], исходя из этих же данных, рекомендовано значение S^0_{298} = = 3,935 *кал/моль · град*.

Исследованию энтальпии SiC посвящены работы [106—109]. Наиболее надежные результаты представлены авторами [106]. Полученные в интервале 298—1800° K значения энтальпии гексагональной и кубической модификации SiC различаются всего на 0,5%.

Таблица 6

Теплоемкость SiC при низких температурах, *кал/моль·град*

T, °*K*	C_p	*T*, °*K*	C_p	*T*, °*K*	C_p
54,3	0,139	114,7	1,410	215,6	4,332
58,2	0,186	124,7	1,691	225,9	4,619
62,1	0,238	135,1	1,993	235,9	4,882
66,2	0,303	142,2	2,284	245,6	5,141
70,6	0,376	155,4	2,557	255,7	5,393
75,2	0,462	165,7	2,883	265,7	5,616
80,7	0,573	176,0	3,193	276,1	5,908
85,4	0,674	185,6	3,467	284,8	6,084
94,9	0,894	195,8	3,758	294,6	6,283
104,6	1,134	205,4	4,040	—	—

Автор [110] рекомендует следующие уравнения теплоемкости (*кал/моль · град*) и энтальпии (*кал/моль*): SiC:

$$C_p = 9{,}93 + 1{,}92 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3{,}66 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, \qquad (III.12)$$

$$H^0_T - H^0_{298} = 9{,}93 \cdot T + 0{,}96 \cdot 10^{-3} T^2 + 3{,}66 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4272. \qquad (III.13)$$

Точность уравнения (III.12) — 1%, а (III.13) — около 0,6%. Энтальпия технического карбида кремния исследована в работах [67, 103]. Для теплоемкости (*кал/моль · град*) черного карбида кремния в интервале 473—1273° K в [103] получено уравнение

$$C_p = 5{,}9312 + 11{,}5624 \cdot 10^{-3} \cdot t - 6{,}0936 \cdot 10^{-6} \cdot t^2. \qquad (III.14)$$

По результатам этой же работы теплоемкость зеленого карбида кремния (*кал/моль · град*) в области 573—1273° K описывается зависимостью

$$C_p = 8{,}461 + 6{,}1063 \cdot 10^{-3} \cdot t - 3{,}1317 \cdot 10^{-6} \cdot t^2. \qquad (III.15)$$

Термодинамические свойства SiC, рассчитанные с использованием [110, 111], приведены в табл. 7 [112].

Выше температуры 1800° K, где отсутствуют эксперименталь-

ные данные по теплоемкости SiC, авторы [112] оценили C_p по уравнению (*кал/моль · град*)

$$C_p = 12{,}26 + 0{,}56 \cdot 10^{-3} T. \qquad (III.16)$$

Это выражение получено на основании значения $C_{p\ 1800°\ K}$ = 13,27 *кал/моль · град* [110] и оцененного по методу [113] значения теплоемкости при температуре разложения $C_{p\ 3100°\ K}$ = 14,0 *кал/моль · град*.

Таблица 7

Термодинамические характеристики карбида кремния

T, °*K*	C_p	S^0_T	$H^0_T - H^0_0$	Φ'_T
	кал/моль · град		*кал/моль*	*кал/моль · град*
293	6,23	746	3,828	1,283
298	6,39	777	3,935	1,329
400	8,41	1544	6,134	2,274
500	9,43	2441	8,130	3,248
600	10,07	3417	9,909	4,214
700	10,53	4448	11,496	5,142
800	10,89	5519	12,297	6,028
900	11,21	6625	14,228	6,867
1000	11,48	7760	15,424	7,664
1100	11,74	8921	16,530	8,420
1200	11,98	10107	17,562	9,139
1300	12,21	11316	18,530	9,825
1400	12,43	12549	19,443	10,479
1500	12,65	13803	20,308	11,106
1600	12,86	15078	21,131	11,707
1700	13,07	16374	21,917	12,285
1800	13,27	17691	22,670	12,842
1900	13,32	19021	23,389	13,378
2000	13,38	20356	24,074	13,896
2100	13,44	21697	24,728	14,396
2200	13,49	23043	25,354	14,880
2300	13,55	24395	25,955	15,348
2400	13,60	25753	26,533	15,803
2500	13,66	27116	27,090	16,244
2600	13,72	28485	27,627	16,671
2700	13,77	29859	28,145	17,086
2800	13,83	31239	28,647	17,490
2900	13,88	32625	29,133	17,883
3000	13,94	34016	29,605	18,266
3100	14,00	35413	30,063	18,639

Система Ti — C. Теплоемкость карбида титана в интервале температур 55—295° K измерил автор [101]. Его данные так же, как и данные работы [99], не приводятся здесь из-за отсутствия подробных сведений о составе исследуемых образцов.

В более поздней работе [64] адиабатическим методом определена теплоемкость карбидов $TiC_{0,99}$ и $TiC_{0,95}$ в области 12—300° K. Карбид состава $TiC_{0,99}$ содержал (вес.%): 80,11 Ti, 19,90 $C_{связ}$, 0,44 $C_{своб}$, 0,28 O, 0,73 Si, а карбид $TiC_{0,95}$ — 80,89 Ti, 19,31 $C_{связ}$,

5 3-2513

Таблица 8

Теплоемкость, энтропия (*кал/г-форм·град*) и энтальпия (*кал/г-форм*) карбидов титаиа [64]

T, °K	$TiC_{0,99}$			$TiC_{0,95}$		
	C_p	$S^0_T - S^0_{12}$	$H^0_T - H^0_{12}$	C_p	$S^0_T - S^0_{12}$	$H^0_T - H^0_{12}$
12	0,0100	—	—	0,0082	—	—
15	0,0127	0,00253	0,034	0,0114	0,00219	0,029
20	0,0184	0,0069	0,111	0,0191	0,0065	0,105
25	0,0267	0,0119	0,223	0,0310	0,0119	0,228
30	0,0400	0,0179	0,387	0,0499	0,0192	0,428
35	0,0651	0,0258	0,645	0,0796	0,0289	0,745
40	0,107	0,0370	1,070	0,126	0,0424	1,252
45	0,164	0,0528	1,740	0,188	0,0607	2,033
50	0,240	0,0738	2,743	0,265	0,0845	3,162
60	0,459	0,1357	6,16	0,483	0,1509	6,83
70	0,743	0,227	12,12	0,769	0,245	13,05
80	1,061	0,347	21,11	1,090	0,369	22,32
90	1,419	0,492	33,5	1,452	0,518	35,0
100	1,812	0,663	49,6	1,839	0,691	51,5
110	2,22	0,855	69,8	2,25	0,886	71,9
120	2,62	1,065	94,0	2,66	1,100	96,4
130	3,02	1,291	122,2	3,06	1,328	125,0
140	3,43	1,530	154,4	3,46	1,570	157,6
150	3,83	1,780	190,7	3,88	1,823	194,3
160	4,22	2,040	231,0	4,25	2,085	235,0
170	4,60	2,307	275,0	4,61	2,354	279,3
180	4,96	2,580	323	4,97	2,628	327
190	5,31	2,858	374	5,30	2,905	378
200	5,64	3,138	429	5,61	3,185	433
210	5,96	3,421	487	5,92	3,466	491
220	6,28	3,706	548	6,22	3,748	551
230	6,57	3,991	612	6,51	4,031	615
240	6,84	4,277	679	6,77	4,313	681
250	7,11	4,562	749	7,01	4,595	750
260	7,35	4,845	821	7,24	4,874	821
270	7,58	5,127	896	7,47	5,182	895
280	7,80	5,407	973	7,69	5,428	971
290	8,01	5,648	1052	7,90	5,701	1049
298	8,20	5,908	1118	8,12	5,923	1115
300	8,21	5,959	1133	8,12	5,976	1129

0,133 Si. Кроме того, исследуемые препараты имели незначительные количества N, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и Al. Результаты работы [64] приведены в табл. 8.

Автор [114] методом смешения исследовал энтальпию и теплоемкость карбида состава $TiC_{0,99}$ в интервале 400—1800° K. Температурная зависимость энтальпии (*кал/моль*) описывается уравнением

$$H^0_T - H^0_{298} = 11,83 \cdot T + 0,40 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,58 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4764. \qquad (III.17)$$

В [70] методом смешения на установке с адиабатическим калориметром измерена энтальпия карбида титана в области температур

Таблица 9

Энтропия (*кал/моль·град*) $TiC_{0,99}$ [114]

T, °K	$S^0_T - S^0_{298}$	T°, K	$S^0_T - S^0_{298}$	T°, K	$S^0_T - S^0_{298}$
400	2,72	900	11,77	1400	17,29
500	5,01	1000	13,07	1500	18,17
600	7,03	1100	14,28	1600	18,99
700	8,75	1200	15,35	1700	19,16
800	10,35	1300	16,35	1800	20,49

до 2800° K. Исследуемый карбид содержал (вес.%): 79,42 Ti, 18,82 $C_{св}$, 0,71 $C_{своб}$, 0,1 W, $4 \cdot 10^{-2}$O. Как отмечает автор [70], ошибка определения энтальпии составляла ± 1,4%.

Температурные зависимости полученных значений теплосодержания (*кал/моль*) и теплоемкости (*кал/моль · град*) карбида титана равны, соответственно:

$$H^0_T - H^0_{310} = 9,824 \cdot T + 1,069 \cdot 10^{-3} T^2 - 3267, \qquad (III.18)$$

$$C_p = 9,824 + 2,138 \cdot 10^{-3} \cdot T. \qquad (III.19)$$

Уравнение (III.19) справедливо до 2722° K, поскольку выше этой температуры отмечен более интенсивный рост энтальпии, чем это следует из уравнения (III.18). Данные работ [70] и [114] удовлетворительно согласуются между собой, расхождение не превышает 1%.

Для стандартной энтропии TiC в [115], ссылаясь на [101], рекомендовано значение $S^0_{298} = 5,2 \pm 0,2$ *кал/моль · град*. В справочнике [99] приведено $S^0_{298} = 5,8$ *кал/моль · град*.

При высоких температурах избыточная энтропия $TiC_{0,99}$ по [114] соответствует значениям, показанным в табл. 9.

Приведенные данные относятся к карбиду титана, близкому по составу к стехиометрическому.

В работе [69] методом смешения на установке [67] исследовано теплосодержание карбида титана четырех составов в области

гомогенности при 1300—2500° К. Препараты получали синтезом из порошка металлического титана чистотой 99,69% и ламповой сажи. Синтез проводили в колпаковой вакуумной печи при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* и температуре 1900° К в течение 1,5 *ч.* Порошки карбидов спрессовывали в цилиндрической пресс-форме и спекали при 2200—2300° К в высоком вакууме ($5 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.*). Масса образцов составляла 4—5 *г*, а пористость не превышала 18%. Результаты химических анализов препаратов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Химический состав (вес. %) образцов карбида титана

Формула	Ti	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$TiC_{0,64}$	86,1	13,8	—
$TiC_{0,71}$	84,7	15,1	—
$TiC_{0,82}$	82,7	17,1	—
$TiC_{0,99}$	80.0	19,9	0,54

Рентгенографические исследования образцов показали их однофазность. Оценка периодов кристаллической решетки карбидов на основании рентгенограмм, снятых в камере РКУ при медном излучении, привела к значениям, изменяющимся от 4,291 Å для $TiC_{0,64}$ до 4,329 Å для $TiC_{0,99}$. Анализ на содержание в образцах газообразных примесей не проводили.

Максимальная величина поправки на теплообмен при измерении теплосодержания карбидов титана не превышала 5%. Вес образцов до и после опыта отличался незначительно (менее 0,005%). Изменения состава карбидов после опытов химическим анализом обнаружено не было.

Опыты проводили, начиная с самых высоких температур, с последующим продвижением в область низких и в обратном порядке. Значения энтальпии, полученные в отдельных опытах, отличались друг от друга не более чем на 0,37%. Результаты исследования энтальпии карбидов титана представлены на рис. 14.

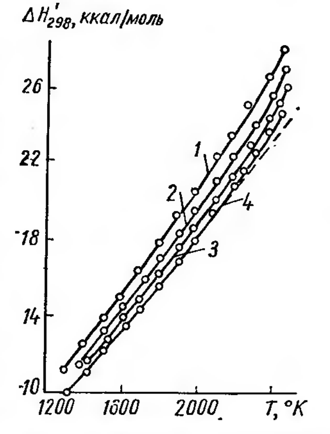


Рис. 14. Энтальпия карбидов титана при высоких температурах:
1 — $TiC_{0,99}$; 2 — $TiC_{0,82}$; 3 — $TiC_{0,71}$; 4 — $Ti_{0,64}$.

Полученные нами величины энтальпии карбида, близкого по составу к стехиометрическому ($TiC_{0,99}$), в пределах 0,5% совпадают во всем температурном интервале со значениями, приведенными в [70, 114].

При температурах выше 2200° К для карбидов $TiC_{0,71}$ и $TiC_{0,64}$ был обнаружен более интенсивный рост энтальпии, чем при 1300—2200° К. Если опытные значения энтальпии более богатых углеродом карбидов $TiC_{0,82}$ и $TiC_{0,99}$ во всем исследованном интервале температур могут быть описаны в аналитической форме степенным рядом $A + BT + CT^2$, то для $TiC_{0,64}$ этот трехчлен пригоден лишь в интервале 1300—2200° К. Выше температуры 2200° К экспериментальные значения энтальпии этих карбидов отличаются от полученных путем экстраполяции по приведенному трехчлену, и это различие увеличивается с ростом температуры (см. рис. 14).

Более интенсивный рост энтальпии указанных карбидов в области высоких температур обусловлен, вероятно, образованием термических вакансий.

Экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов на электронносчетной машине «Минск-22», привели к

Таблица 11

Зависимость $\ln \delta(\Delta H_T^0) = f(\frac{1}{T})$ *(кал/г-форм)* дли карбида $TiC_{0,71}$

T, °K	ΔH_T^0 (истииное)	ΔH_T^0 (экстраполированное)	$\delta(\Delta H_T^0)$	$\ln\delta(\Delta H_T^0)$	$10^3/T$, °K
2298	22950	22705	245	5,4952	0,4349
2400	24427	24074	353	5,8599	0,4167
2455	25305	24840	465	6,1352	0,4073
2501	26062	25485	577	6,3507	0,3998

уравнениям температурной зависимости энтальпии карбидов (*кал/г-форм*)

$$TiC_{0,99}: H_T^0 - H^0_{298} = 8,178 \cdot T + 1,581 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2009, \quad (III.20)$$

$$TiC_{0,82}: H_T^0 - H_{298}^0 = 8,144 \cdot T + 1,392 \cdot 10^{-3} T^2 - 2344, \quad (III.21)$$

$$TiC_{0,71}: H_T^0 - H_{298}^0 = 8,110 \cdot T + 1,192 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,028 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-24\,513}{T}\right) - 2254, \quad (III.22)$$

$$TiC_{0,64}: H_T^0 - H_{298}^0 = 8,076 \cdot T + 1,091 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,203 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-29\,860}{T}\right) - 2506. \quad (III.23)$$

Среднее отклонение опытных данных от рассчитанных по каждому из приведенных уравнений не превышает 0,15%.

Третий член (с экспонентой) в (III.22) и (III.23), отражающий более интенсивный рост энтальпии соответствующих карбидов при высоких температурах, был вычислен по методике, изложенной в [116].

Дополнительное теплосодержание, связанное с образованием вакансий, согласно [116], можно выразить формулой

$$\delta(\Delta H_T^v) = U \cdot A \cdot \exp(-U/RT), \quad (III.24)$$

где U — энергия образования вакансий; A — энтропийный множитель, определяющий их концентрацию; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Более подробно этот метод рассмотрим на примере табл. 11, составленной при обработке данных для карбида $TiC_{0,71}$. Дополнительное теплосодержание $\delta\,(\Delta H_T^0)$ обусловлено образованием вакансий и определено как разность экспериментальных значений энтальпии при каждой данной температуре $\Delta H^0_{T,\text{ист}}$ и значений энтальпии $\Delta H^0_{T,\text{экс}}$, экстраполированных к указанным температурам по уравнению (*кал/г-форм*)

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 8{,}110 \cdot T + $$
$$+ 1{,}192 \cdot 10^{-3} T^2 - 2254. \quad \text{(III.25)}$$

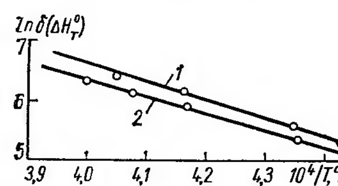


Рис. 15. Температурная зависимость прироста энтальпии, обусловленная образованием вакансий в карбидах титана:
1 — $TiC_{0,71}$; *2* — $TiC_{0,64}$.

Это уравнение получено методом наименьших квадратов на электронно-счетной машине обработкой экспериментальных данных в интервале 1300—2200° К, где упомянутой аномалии роста энтальпии еще не наблюдается.

Как можно видеть из рис. 15, все точки зависимости $\ln\delta\,(\Delta H_T^0) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, построенной по данным табл. 11, хорошо ложатся на прямую. Это обстоятельство, по заключению авторов [116, 117], свидетельствует в пользу того, что наблюдаемое увеличение интенсивности роста энтальпии определяется образованием вакансий. Если это так, то энергию их образования можно приближенно оценить по тангенсу угла наклона построенной прямой

$$U = \operatorname{tg}\alpha \cdot R, \quad \text{(III.26)}$$

где R — газовая постоянная.

Таким образом, согласно табл. 11,

$$U = \frac{(6{,}3507 - 5{,}4952)\cdot 10^3}{0{,}0349} \cdot 1{,}987 = 48{,}707 \text{ ккал.}$$

Имея величину U, по уравнению (III.24), нетрудно рассчитать энтропийный множитель A (211 *кал/моль · град*), определяющий концентрацию дефектов. Следовательно, дополнительный член к (III.25), отражающий явление образования вакансий, будет иметь вид (*кал/г-форм*)

$$\delta/\Delta H_T^0 = 48\,707 \cdot 211 \cdot \exp\left(-\frac{48\,707}{1{,}987 \cdot T}\right) =$$
$$= 1{,}028 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{24\,513}{T}\right). \quad \text{(III.27)}$$

Складывая уравнения (III.25) и (III.27), получаем (III.22), справедливое во всем исследованном интервале 1300—2500° К,

поскольку с понижением температуры член с экспонентой очень быстро уменьшается до ничтожной величины.

Оценочное значение энергии образования вакансий для карбида $TiC_{3,64}$ равно 59,3 *ккал*. Концентрацию дефектов весьма приближенно можно оценить при 2500° К в 1,3% для $TiC_{0,64}$ и 1,1% для $TiC_{0,71}$.

Дифференцированием по температуре (III.20—III.23) получены температурные зависимости теплоемкости карбидов (*кал/г-форм · град*):

$$TiC_{0,99}: C_p = 8{,}178 + 3{,}162 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad \text{(III.28)}$$

$$TiC_{0,82}: C_p = 8{,}144 + 2{,}784 \cdot 10^{-3} T, \quad \text{(III.29)}$$

$$TiC_{0,71}: C_p = 8{,}110 + 2{,}384 \cdot 10^{-3} T + 2519{,}22 \cdot 10^8 \cdot T^{-2} \exp\left(\frac{-24513}{T}\right), \quad \text{(III.30)}$$

$$TiC_{0,64}: C_p =$$
$$= 8{,}076 + 2{,}182 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3591{,}15 \cdot 10^9 \cdot T^{-2} \exp\left(-\frac{29\,860}{T}\right). \quad \text{(III.31)}$$

Рассмотрим значения теплоемкости карбидов, близких по составу к стехиометрическим, полученные различными авторами. Исследования теплоемкости при высоких температурах выполнены, как правило, методом смешения, где непосредственно измеряется энтальпия вещества. Теплоемкость находят на основании уравнений зависимости энтальпии от температуры. Это вносит существенную неопределенность в точность значений теплоемкости.

Действительно, если энтальпия одного и того же карбида, измеренная различными авторами, совпадает в пределах 1—2%, то различие в величинах теплоемкости, как будет показано ниже, достигает в отдельных случаях 20%, и трудно отдать предпочтение какой-либо работе. Значения энтальпии карбида титана по [69, 70, 114], совпадают в пределах 1%. Расхождение же в значениях теплоемкости, по данным этих же работ, равно 7%, а справочные данные [1, 7] различаются между собой более чем на 20%. Поэтому нами была поставлена задача по литературным и собственным данным рассчитать наиболее достоверные величины теплоемкости и других термодинамических характеристик карбидов и рекомендовать их в качестве справочных значений.

Задача сводится к тому, чтобы согласовать результаты низкотемпературных исследований, проведенных наиболее точным из существующих методов — адиабатическим, с весьма разноречивыми данными при высоких температурах и получить на единой основе термодинамические характеристики карбидов в широком интервале температур.

Расчет наиболее достоверных значений теплоемкости проводили по формуле (I.16) с использованием низкотемпературных значений теплоемкости работы [64] и величины коэффициента γ из [118]. Эмпирический коэффициент α определяли сопоставлением опытных

данных при низких температурах с рассчитанными по трем первым членам уравнения (I.16). В результате на электронносчетной машине «Минск-22» получено уравнение теплоемкости карбида титана

$$C_p = E\left(\frac{840}{T}\right) + D\left(\frac{960}{T}\right) + 1{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}. \quad \text{(III.32)}$$

Среднее отклонение опытных и вычисленных данных при 50—150° K не превышает 2%, с увеличением температуры эта величина уменьшается и выше 200° K составляет 0,5%.

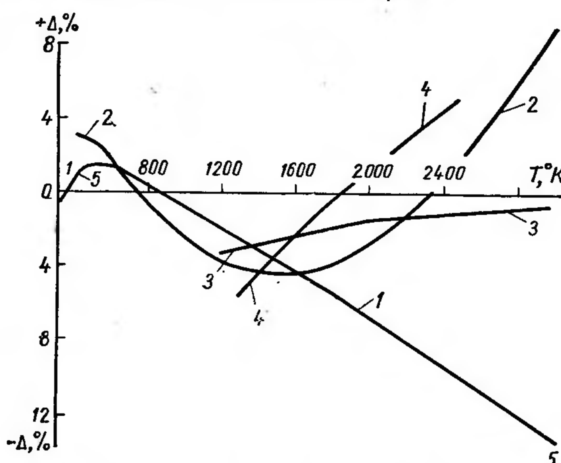


Рис. 16. Отклонение опытных значений теплоемкости карбида титана, по данным различных авторов, от рассчитанных:
1 — [114]; 2 — [7]; 3 — [70]; 4 — [69]; 5 — [1].

Принимая, что электронная теплоемкость — линейная функция температуры до 3000° K, нами, по уравнению (III.32), рассчитана теплоемкость карбида титана от 0 до 3000° K. На рис. 16 показано отклонение опытных значений теплоемкости от вычисленных по уравнению (III.32). Обобщающая кривая хорошо усредняет экспериментальные значения теплоемкости [69, 70, 114]. Наиболее надежные экспериментальные данные по теплоемкости карбида титана получены автором [70], а к справочным данным в области высоких температур следует относиться с известной осторожностью. На основании вычисленных значений теплоемкости были определены, по известным термодинамическим соотношениям, основные термодинамические характеристики карбида титана (табл. 12). Приведенные величины характеризуются ошибкой порядка 2%, оцененной исходя из сопоставления расчетных значений теплоемкости с экспериментальными при низких температурах.

Система Zr — C. Цирконий с углеродом образуют один карбид ZrC. Согласно [7], период кристаллической решетки этого карбида в области гомогенности (35—45 ат.% C) изменяется в пределах

Таблица 12

Термодинамические характеристики карбида титана

T, °K	C_p, *кал/моль·град*	$H^0_T - H^0_0$, *кал/моль*	S^0_T, *кал/моль·град*	Φ'_T, *кал/моль·град*
0	0	0	—	—
10	0,002	0,010	0,001	—
20	0,022	0,210	0,005	—
30	0,066	0,650	0,021	—
40	0,148	1,720	0,052	0,009
50	0,282	3,870	0,099	0,022
60	0,472	7,640	0,167	0,039
70	0,746	13,73	0,259	0,063
80	1,013	22,52	0,370	0,089
90	1,348	39,32	0,509	0,128
100	1,716	49,64	0,669	0,173
120	2,508	91,87	1,150	0,384
140	3,355	150,5	1,598	0,523
150	3,760	186,1	1,844	0,604
160	4,164	225,7	2,099	0,689
180	4,941	316,8	2,634	0,874
200	5,672	422,9	3,192	1,078
220	6,315	542,8	3,762	1,295
240	6,916	677,1	4,337	1,517
250	7,179	747,6	4,625	1,635
260	7,445	820,7	4,912	1,756
280	7,900	1014	5,480	1,859
298	8,299	1160	5,974	2,084
300	8,310	1176	6,039	2,119
400	9,778	2031	8,646	3,569
500	10,63	3051	10,93	4,830
600	11,19	4142	12,93	6,026
700	11,58	5277	14,69	7,138
800	11,91	6451	16,26	8,196
900	12,16	7655	17,68	9,175
1000	12,39	8881	18,97	10,09
1100	12,60	10130	20,16	10,95
1200	12,80	11400	21,27	11,77
1300	12,98	12690	22,30	12,54
1400	13,17	14000	23,27	13,27
1500	13,35	15320	24,20	13,99
1600	13,54	16670	25,07	14,65
1700	13,72	18030	25,90	15,29
1800	13,91	19410	26,69	15,91
1900	14,09	20810	27,44	16,49
2000	14,29	22230	28,17	17,06
2100	14,48	23670	28,87	17,60
2200	14,67	25120	29,55	18,13
2300	14,87	26600	30,20	18,63
2400	15,08	28100	30,84	19,13

Продолжение таблицы 12

2500	15,28	29620	31,46	19,61
2600	15,48	31110	32,04	20,07
2700	15,69	32670	32,65	20,55
2800	15,91	34250	33,23	21,00
2900	16,12	35850	33,79	21,43
3000	16,34	37480	34,34	21,85

4,691—4,701 Å, а для карбида с максимальным содержанием углерода он равен 4,6983 Å.

Авторы [60], исследуя карбид состава (вес.%): 88,16 Zr, 11,45 C, 0,15 N, 0,12 Fe и 0,05 O на основании измерений истинной теплоемкости в адиабатическом калориметре в интервале 5—350° K определили его термодинамические характеристики (табл. 13).

Таблица 13

Термодинамические свойства карбида циркония в интервале температур 5—350°K [60]

T, °K	C_p, *кал/моль·град*	$H_T^0-H_0^0$, *кал/моль*	S_T^0, *кал/моль·град*	Φ_T'', *кал/моль·град*
5	0,0008	0,001	0,0003	0,0001
20	0,0282	0,147	0,0101	0,0028
40	0,3307	2,905	0,0944	0,0218
60	1,1229	16,80	0,3652	0,0852
100	3,055	100,68	1,3943	0,3875
140	4,771	258,0	2,7015	0,8586
180	6,237	479,1	4,0828	1,4212
220	7,145	753,1	5,453	2,030
260	8,350	1069,7	6,771	2,659
298	9,058	1401	7,967	3,262
300	9,088	1418,5	8,020	3,291
350	9,778	1891,0	9,475	4,072

В работе [70] с точностью ± 1,4% измерена энтальпия $ZrC_{0,958}$ в области 1300—2800° K. Карбид содержал (вес.%): 88,24 Zr, 11,13 $C_{связ}$, 0,24 $C_{своб}$, 0,1 Hf, а также $5 \cdot 10^{-2}$ O. Период кристаллической решетки карбида составлял 4,6953 ± 0,0002 Å. Полученные значения энтальпии (*кал/г-форм*) и теплоемкости (*кал/г-форм · град*) равны соответственно

$$H_T^0 - H_{310}^0 = 9,119 \cdot T + 0,114 \cdot 10^{-3} T^2 - 2213, \quad \text{(III.33)}$$

$$C_p = 9,119 + 0,228 \cdot 10^{-3} T. \quad \text{(III.34)}$$

Авторы [65] измеряли теплосодержание ZrC (молекулярный вес 103,231) при 500—2300° K методом смешения. Точность определения энтальпии 1,08%.

Зависимость теплосодержания (*кал/г-форм*) от температуры, по данным этой работы, описывается уравнением

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 12,632 \cdot T - 0,4155 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,202 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 0,2083 \cdot 10^{-6} T^3 - 4759. \quad \text{(III.35)}$$

Исследование температурной зависимости энтальпии карбида циркония выполнено нами [120, 121] методом смешения. В более поздней работе [121] зависимость энтальпии и теплоемкости от температуры карбида циркония трех составов изучена в области гомогенности при 1300—2500° K.

Таблица 14

Химический состав (вес. %) образцов карбида циркония

Формула	Zr	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$ZrC_{0,69}$	91,7	8,3	—
$ZrC_{0,76}$	91,0	9,0	—
$ZrC_{0,99}$	88,1	11,4	0,5

Образцы карбидов циркония были синтезированы из порошков металлического циркония (чистота 99,90%) и ламповой сажи в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* при 1900° K. Результаты анализов препаратов приведены в табл. 14.

Однофазность исследуемых карбидов установлена рентгеновским анализом. Расчет дебаеграмм, снятых в камере РКУ на медном излучении, дал значения периода кристаллической решетки, изменяющиеся от 4,689 Å для карбида с минимальным содержанием углерода до 4,698 Å с его максимальным содержанием. Вес образцов составлял 3,5—4,5 *г*, а их пористость была около 20%. Анализа на наличие в образцах газообразных примесей не проводили. Величина поправки на теплообмен при расчете первичных данных — не более 3—5%. Максимальное значение потерь тепла излучением при падении образца в калориметр не превышало 3%. Изменение веса образцов в процессе исследования — менее 0,01%. Контрольный химический анализ не показал изменения состава образцов после опытов. Порядок проведения опытов (т. е. проведение их, начиная с низких температур или наоборот) не сказывается существенным образом на результатах.

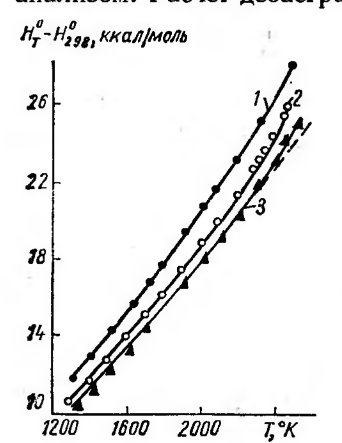


Рис. 17. Энтальпия карбидов циркония при высоких температурах:
1 — $ZrC_{0,99}$; 2 — $ZrC_{0,76}$; 3 — $ZrC_{0,69}$.

Величины теплосодержания карбидов циркония представлены на рис. 17. Сопоставление полученных данных — для карбида с максимальным содержанием углерода — с результатами других

авторов [65, 70] показало их согласие во всем температурном интервале в пределах 0,6% (максимальное отклонение).

Для нестехиометрических карбидов циркония $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$ при температурах выше 2200—2300° K, как и для некоторых дефектных карбидов титана, было найдено увеличение темпа роста энтальпии с температурой. Как и ранее, предполагается, что оно вызвано образованием термических вакансий.

Ниже приведены уравнения зависимости энтальпии исследованных карбидов от температуры, найденные обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов на электронно-счетной машине (*кал/г-форм*):

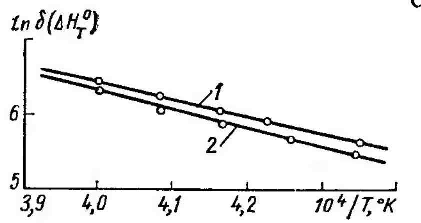


Рис. 18. Температурная зависимость прироста энтальпии, обусловленная образованием вакансий н карбидах циркония: 1 — $ZrC_{0,76}$; 2 — $ZrC_{0,69}$.

$$ZrC_{0,99}: H^0_T - H^0_{298} = 7{,}329 \cdot T + 1{,}663 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 7749, \quad (III.36)$$

$$ZrC_{0,76}: H^0_T - H^0_{298} = 7{,}762 \cdot T + 1{,}174 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1{,}659 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{19\,960}{T}\right) - 1595, \quad (III.37)$$

$$ZrC_{0,69}: H^0_T - H^0_{298} = 8{,}057 \cdot T + 0{,}954 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}619 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{31\,397}{T}\right) - 2031. \quad (III.38)$$

Среднее отклонение опытных данных от рассчитанных кривых составляет менее 0,2%. Член с экспонентой в уравнениях (III.37) и (III.38) был найден по методике [116]. Покажем, что зависимость $\ln \delta\,(\Delta H^0_T) = f\,(1/T)$ как для карбида $ZrC_{0,69}$, так и для $ZrC_{0,76}$ имеет линейный характер (рис. 18). Оценочные величины энергий образования вакансий составляют 39,6 и 62,4 *ккал* для карбидов $ZrC_{0,76}$ и $ZrC_{0,69}$, соответственно. Температурная зависимость концентрации вакансий при 2200—2500° K может быть приближенно описана уравнениями

$$ZrC_{0,69}: C = 2596 \cdot \exp\left(-\frac{31\,397}{T}\right), \quad (III.39)$$

$$ZrC_{0,76}: C = 41{,}84 \cdot \exp\left(-\frac{19\,957}{T}\right). \quad (III.40)$$

Оценка по этим уравнениям концентрации дефектов при 2500° K привела к значению 1,0% для $ZrC_{0,69}$ и $ZrC_{0,76}$.

Дифференцированием уравнений энтальпии найдены температурные зависимости теплоемкости исследованных карбидов при 1300—2500° K (*кал/г-форм · град*)

$$ZrC_{0,99}: C_p = 7{,}329 + 3{,}326 \cdot 10^{-3} T, \quad (III.41)$$

$$ZrC_{0,76}: C_p = 7{,}762 + 2{,}348 \cdot 10^{-3} T + 3311 \cdot 10^7 \cdot T^{-2} \exp\left(-\frac{19\,957}{T}\right), \quad (III.42)$$

$$ZrC_{0,69}: C_p = 8{,}057 + 1{,}928 \cdot 10^{-3} T + 7623 \cdot 10^9 T^{-2} \exp\left(-\frac{31\,397}{T}\right). \quad (III.43)$$

Следует отметить большое расхождение (до 20%) значений теплоемкости, приведенных в оригинальных работах [65, 71, 121] к

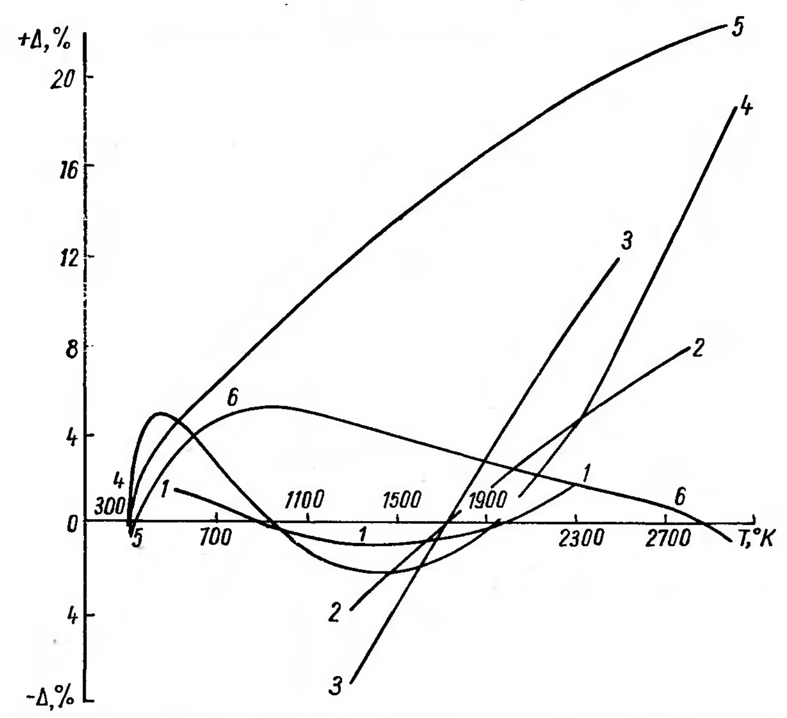


Рис. 19. Отклонение опытных значений теплоемкости карбида циркония, по данным различных авторон, от рассчитанных: 1 — [65]; 2 — [70]; 3 — [121]; 4 — [7]; 5 — [1]; 6 — [24].

рекомендованных в [1] и [7]. Для получения наиболее надежных значений теплоемкости карбида циркония в широком интервале температур, по методике описанной ранее, с использованием низкотемпературных данных [60], найдено уравнение (*кал/моль · град*)

$$C_p = E\left(\frac{750}{T}\right) + \left(\frac{435}{T}\right) + 1 \cdot 10^{-4} T + 1{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot T^{5/2}. \quad (III.44)$$

Значение коэффициента γ определено с использованием результатов работы [60] путем построения зависимости $C_p/T = f\,(T^2)$, которая оказалась линейной при 5—20° K.

Таблица 15

Термодинамические характеристики карбида циркония состава $ZrC_{1,0}$

T, °К	C_p, *кал/моль·град*	$H^0_T - H^0_0$, *кал/моль*	S^0_T, *кал/моль·град*	Φ'_T, *кал/моль·град*
10	0,004	0,012	0,002	—
20	0,028	0,147	0,010	0,003
30	0,117	0,788	0,035	0,009
40	0,331	2,905	0,094	0,022
50	0,678	7,852	0,203	0,046
60	1,123	16,80	0,365	0,085
70	1,609	30,44	0,575	0,140
80	2,102	49,00	0,822	0,209
90	2,586	72,46	1,097	0,292
100	2,920	100,7	1,394	0,388
120	3,819	168,1	2,004	0,604
140	4,685	253,1	2,656	0,848
150	5,109	302,1	2,994	0,980
160	5,493	355,1	3,336	1,116
180	6,246	472,5	4,026	1,401
200	6,891	603,6	4,718	1,700
220	7,465	747,2	5,402	2,005
240	7,961	901,6	6,073	2,317
250	8,197	982,3	6,403	2,474
260	8,404	1065	6,728	2,631
280	8,789	1237	7,365	2,947
298	9,100	1396	7,922	3,236
300	9,128	1415	8,540	3,825
400	10,27	2385	11,34	5,375
500	10,92	3445	13,71	6,823
600	11,32	4557	15,75	8,153
700	11,63	5704	17,52	9,374
800	11,84	6877	19,09	10,50
900	12,02	8070	20,50	11,53
1000	12,17	9280	21,77	12,69
1100	12,31	10504	22,94	13,39
1200	12,44	11742	24,02	14,24
1300	12,56	12992	25,02	15,03
1400	12,68	14254	25,96	15,78
1500	12,80	15528	26,84	16,49
1600	12,91	16813	27,67	17,16
1700	13,03	18110	28,45	17,80
1800	13,15	19417	29,20	18,41
1900	13,26	20738	29,91	19,00
2000	13,38	22070	30,50	19,46
2100	13,50	23414	31,15	20,00
2200	13,62	24770	31,78	20,52
2300	13,74	26138	32,39	21,03
2400	13,87	27519	32,98	21,52
2500	13,99	28912	33,55	21,99
2600	14,12	30317	34,10	22,44
2700	14,25	31736	34,64	22,88
2800	14,38	33168	35,16	23,31
2900	14,51	34612	35,66	23,73
3000	14,65	36070	36,16	24,13

Уравнение (III.44) усредняет экспериментальные данные работы [60] в интервале 100—350° К с погрешностью 1,5%. Ниже 100° К ошибка значительно больше, поэтому это уравнение можно рекомендовать для расчета теплоемкости при 100—3000° К. Из рис. 19, где представлено отклонение опытных и справочных данных от рассчитанных по (III.44), видно, что расчетная кривая удовлетворительно усредняет результаты всех указанных работ *. Наиболее надежные данные по теплоемкости карбида циркония получены в [65]. Справочные данные [1] завышены; это относится и к [7] в области высоких температур.

На основании вычисленных значений теплоемкости карбида циркония рассчитаны его основные термодинамические характеристики (табл. 15). Значения последних карбида циркония при 0—90° К заимствованы из [60]. Величины (см. табл. 15) характеризуются ошибкой порядка 1,5%, оцененной на основании сопоставления рассчитанных значений теплоемкости с экспериментальными при низких температурах.

Система Hf — C. Гафний с углеродом образуют только один карбид HfC (6,31% C). Согласно данным [7], период кристаллической решетки карбида гафния в области гомогенности изменяется от 4,625 Å для $HfC_{0,7}$ до 4,6402 Å для $HfC_{1,0}$.

Теплосодержание карбида гафния $HfC_{0,9}$ в интервале 1300—2800° К было изучено автором [122]. Исследование выполнено методом смешения. Карбид содержал (вес.%): 93,86 Hf, 6,22 C, незначительные количества $C_{своб}$, Fe, Zr и имел период кристаллической решетки 4,6384 ± 0,0003 Å. Полученные в [122] данные по энтальпии (*кал/моль*) и теплоемкости (*кал/моль · град*) описываются уравнениями

$$H^0_T - H^0_{310} = 10,067 \cdot T + 0,630 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3955, \quad (III.45)$$

$$C_p = 10,067 + 1,260 \cdot 10^{-3} T. \quad (III.46)$$

Ошибка определения энтальпии в этой работе составляла ± 1,8%.

Мы [120] исследовали теплосодержание карбида гафния, близкого по составу к стехиометрическому, при температурах 1305—2507° К. В дальнейшем [123] были приготовлены препараты карбида гафния еще двух составов и измерена энтальпия карбида гафния в области гомогенности. Чистота исходного металла при синтезе карбидов около 99,4%. Синтез осуществляли в высокотемпературной вакуумной печи с графитовым нагревателем в графитовом стакане в течение 1 *ч* при 2300—2400° К в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.* Образцы карбидов гафния прессовали в цилиндрической пресс-форме и спекали при 2570° К в вакууме 1×10^{-5} *мм рт. ст.* Вес образцов составлял 4—5 *г*, пористость — 20%. Результаты химических анализов препаратов представлены в табл. 16. Содержание в образцах газообразных примесей не устанавливали.

* Данные всех авторов для сравнения приведены к составу $ZrC_{1,0}$.

Рентгенографический анализ образцов карбида гафния, выполненный по общепринятой методике, показал однофазность всех препаратов и хорошее соответствие литературным данным [7].

Таблица 16

Химический состав образцов карбида гафния, вес.%

Формула	Hf	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$HfC_{0,71}$	95,4	4,6	Не обнаружено
$HfC_{0,85}$	94,6	5,4	» »
$HfC_{0,99}$	93,3	6,3	0,1

Результаты измерений энтальпии карбидов гафния (табл. 17) удовлетворительно описываются уравнениями (*кал/г-форм*)

$$HfC_{0,71}: H_T^0 - H_{298}^0 = 10,216 \cdot T + 0,661 \cdot 10^{-3} T^2 - 4994, \quad (III.47)$$

$$HfC_{0,85}: H_T^0 - H_{298}^0 = 10,267 \cdot T + 0,726 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4208, \quad (III.48)$$

$$HfC_{0,99}: H_T^0 - H_{298}^0 = 10,322 \cdot T + 0,797 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3179. \quad (III.49)$$

Таблица 17

Энтальпия карбидов гафния, *кал/г-форм*

$HfC_{0,71}$		$HfC_{0,85}$		$HfC_{0,99}$	
T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$	T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$	T, °K	$H_T^0 - H_{298}^0$
1370	10250	1313	10740	1305	11820
1480	11470	1400	11570	1505	14510
1595	13180	1511	13129	1725	16900
1785	15410	1615	14170	1851	18620
1933	17201	1708	15440	1900	19280
1958	17350	1806	16564	2005	20530
2033	18610	1900	18020	2050	21490
2150	20020	2000	19294	2125	22350
2278	21710	2203	21830	2148	22440
2348	23100	2290	23130	2277	24790
2470	24220	2405	24680	2500	27880

Путем дифференцирования уравнений (III.47)—(III.49) по температуре найдены уравнения температурной зависимости теплоемкости исследованных карбидов (*кал/г-форм · град*)

$$HfC_{0,71}: C_p = 10,216 + 1,322 \cdot 10^{-3} T, \quad (III.50)$$

$$HfC_{0,85}: C_p = 10,267 + 1,452 \cdot 10^{-3} T, \quad (III.51)$$

$$HfC_{0,99}: C_p = 10,322 + 1,594 \cdot 10^{-3} T. \quad (III.52)$$

Сопоставление полученных данных по энтальпии для $HfC_{0,99}$ с результатами работы [122] показало, что их различие не превышает 1%.

Отсутствие надежных данных по исследованию теплоемкости при низких температурах не позволяет рассчитать по описанной выше методике основные термодинамические характеристики (C_p, S_T^0, $H_T^0 - H_0^0$, Φ_T') карбида гафния в широком интервале температур. Аналогичные данные в области температур 298,15—3000° K приведены в [1] и [7], но они требуют уточнения, так как различие

Таблица 18

Термодинамические свойства карбида ванадия [130]

T, °K	$VC_{0,712}$			$VC_{0,830}$			$VC_{0,861}$		
	C_p	ΔH_T^0	S_T^0	C_p	ΔH_T^0	S_T^0	C_p	H_T^0	S_T^0
10	0,002	—	—	0,001	—	—	0,01	—	—
50	0,24	2,86	0,07	0,17	2,15	0,06	0,16	1,91	0,05
100	1,34	41,07	0,57	1,15	33,19	0,42	1,12	32,24	0,40
150	2,35	134	1,31	2,14	116	1,08	2,11	113	1,05
200	3,14	272	2,10	2,97	245	1,82	2,93	240	1,78
250	3,77	445	2,87	3,65	411	2,56	3,60	404	2,50
273	4,01	542	3,21	3,91	498	2,89	3,86	490	2,83
298	4,24	638	3,58	4,15	599	3,24	4,10	589	3,18
300	4,26	646	3,60	4,17	600	3,27	4,12	598	3,20

в значениях теплоемкости (на которых основаны расчеты всех других функций) составляет 9 и 5% при 298 и 3000° K, соответственно.

Система V — C. По данным различных исследователей, ванадий с углеродом образуют химические соединения состава V_5C, V_2C, V_4C_3, VC и V_2C_3. Однако несомненно установленным можно считать лишь существование монокарбида ванадия и карбида — V_2C, причем максимальное содержание углерода в монокарбиде ванадия соответствует выражению $VC_{0,88}$ [124—127]. Согласно работе [7], обобщающей большое число исследований, период кристаллической решетки монокарбида ванадия (42,5—47,5 ат.% C [128]) изменяется от 4,1310 Å на нижней до 4,1655 Å на верхней границе области гомогенности.

Экспериментальное исследование теплоемкости монокарбида ванадия при низких (10—300° K) температурах выполнено авторами [129, 130]. В [129] использовали препарат с 19,04 вес.% C. Так как высший кубический карбид ванадия устойчив при содержании в нем от 14,15 до 17,17 вес.% C ($VC_{0,70}$ — $VC_{0,88}$) [131], то авторы этой работы фактически изучали двухфазные образцы. Поэтому данные [129] по теплоемкости и энтропии карбида ванадия не надежны.

Остановимся более детально на результатах работы [130]. Образцы изготовляли высокотемпературным (2270—2470° K) двадца-

тичасовым вакуумным спеканием брикетированной шихты из смеси порошков V_2C_3 и ацетиленовой сажи. Брутто-состав их соответствовал выражениям: $VC_{0,712}$, $VC_{0,830}$, $VC_{0,861}$. Изучение температурной зависимости истинной теплоемкости осуществляли с помощью низкотемпературного адиабатического калориметра. Точность изме-

Таблица 19

Термодинамические характеристики гемикарбидов ванадия [130]

T, °K	$VC_{0,46}$			$VC_{0,53}$		
	C_p	S°_T	ΔH°_T	C_p	S°_T	ΔH°_T
10	0,002	—	—	0,002	—	—
50	0,389	0,13	5,01	0,332	0,11	4,06
100	1,758	0,83	64,2	1,605	0,73	52,5
150	2,794	1,62	180	2,632	1,58	161
200	3,540	2,53	339	3,411	2,45	313
250	4,098	3,39	531	4,008	3,28	499
273	4,298	3,75	627	4,232	3,64	594
298	4,490	4,14	737	4,428	4,03	702
300	4,505	4,17	747	4,447	4,06	711

рения составляла 1%. Табулированные на основании экспериментальных данных значения теплоемкости (*кал/г-ат·град*), абсолютной энтропии (*кал/г-ат·град*) и энтальпии (*кал/г-ат*) представлены в табл. 18. Термодинамические характеристики гемикарбидов ванадия $VC_{0,46}$ и $VC_{0,53}$, теплоемкость которых исследобана в работе [130], приведены в табл. 19.

Таблица 20

Коэффициенты уравнений энтальпии и теплоемкости карбидов ванадия [72]

Коэффициент	$VC_{0,46}$	$VC_{0,712}$	$VC_{0,83}$	$VC_{0,86}$
a	3159	955	1091	309
b	7,027	5,388	5,331	4,753
$c \cdot 10^3$	0,463	0,833	0,765	1,028
$-d$	2104	1036	1067	461,1

Автором [71] измерена энтальпия карбида ванадия методом смешения в интервале 400—1600° K. Ввиду того, что в исследовании [71] были использованы те же образцы, что и в [129], двухфазность которых была уже отмечена, данные [71] также не являются достаточно надежными.

В [132] методом смешения исследована энтальпия карбидов $VC_{0,769}$ и $VC_{0,89}$ при температурах 300—1300° K. В [72] показана ошибочность результатов [132] и получены методом смешения для

той же температурной области новые экспериментальные данные. Энтальпия (*кал/г-ат*) и теплоемкость (*кал/г-ат · град*) исследованных карбидов ванадия, согласно [72], описываются уравнениями

$$H^0_T - H^0_{298} = a + bT + cT^2 + d \lg T, \quad \text{(III.53)}$$

$$C_p = b + 2cT + 0{,}4343T^{-1} \cdot d. \quad \text{(III.54)}$$

Коэффициенты уравнений (III.53) и (III.54) представлены в табл. 20.

Мы провели исследование энтальпии монокарбидов ванадия трех составов в области гомогенности методом смешения при 1300—2500°K. Образцы были изготовлены методом прямого синтеза из порошка ванадия (чистота 99,45%) и ацетиленовой сажи в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.* при 2100° K. Масса образцов составляла 4—5 *г*, а пористость — около 20%.

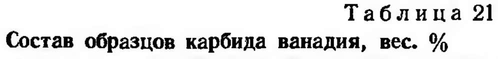


Таблица 21

Состав образцов карбида ванадия, вес. %

Формула	V	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$VC_{0,72}$	85,5	14,5	Не обнаружено
$VC_{0,75}$	85,0	15,0	» »
$VC_{0,86}$	83,1	16,9	0,1

Результаты химического анализа карбидов приведены в табл. 21. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность полученных препаратов и хорошее соответствие периодов кристаллической решетки литературным данным [7].

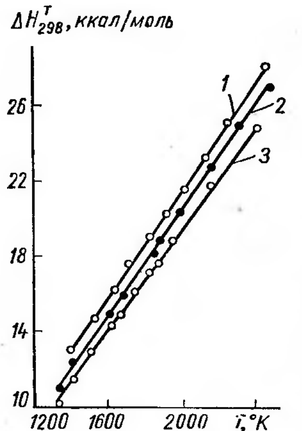


Рис. 20. Энтальпия карбидов ванадия при высоких температурах:
1 — $VC_{0,86}$; 2 — $VC_{0,75}$; 3 — $VC_{0,72}$.

Незначительное изменение массы образцов в процессе исследования свидетельствует о неизменности их состава, что подтвердил химический анализ образцов после опытов.

Экспериментальные данные по измерению теплосодержания карбидов ванадия представлены на рис. 20. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов получены уравнения зависимости энтальпии карбидов от температуры (*кал/г-форм*)

$$VC_{0,72}: H^0_T - H^0_{298} = 9{,}785T + 1{,}115 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4550, \quad \text{(III.55)}$$

$$VC_{0,75}: H^0_T - H^0_{298} = 9{,}799 \cdot T + 1{,}165 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4010, \quad \text{(III.56)}$$

$$VC_{0,86}: H^0_T - H^0_{298} = 9{,}825 \cdot T + 1{,}215 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3170. \quad \text{(III.57)}$$

Следует отметить, что наши значения энтальпии карбида ванадия с максимальным содержанием углерода ($VC_{0,86}$) выше соответ-

ствующих справочных данных для $VC_{0,88}$ [7], найденных экстраполяцией ошибочных данных [71, 129], на величину порядка 6%.

Путем дифференцирования выражений (III.55)—(III.57) по температуре получены уравнения температурной зависимости теплоемкости карбида ванадия (*кал/г-форм · град*)

$$VC_{0,72}: C_p = 9{,}78 + 2{,}230 \cdot 10^{-3} T, \qquad \text{(III.58)}$$

$$VC_{0,75}: C_p = 9{,}80 + 2{,}320 \cdot 10^{-3} \cdot T, \qquad \text{(III.59)}$$

$$VC_{0,86}: C_p = 9{,}82 + 2{,}430 \cdot 10^{-3} T. \qquad \text{(III.60)}$$

На рис. 21 показан ход теплоемкости наиболее богатого углеродом карбида ванадия по данным различных авторов. Из рисунка

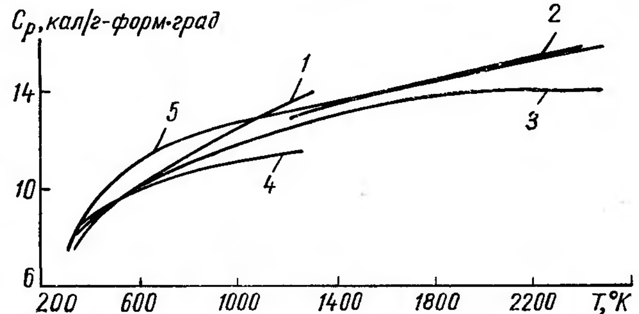


Рис. 21. Теплоемкость наиболее богатого углеродом карбида ванадия по данным различных авторов:
1 — [72]; *2* — наши данные; *3* — [7]; *4* — [132]; *5* — расчетная кривая.

можно видеть, что наши значения теплоемкости $VC_{0,86}$ при относительно низких температурах близки к данным [7, 72] и как бы усредняют их и значительно выше (различие достигает более 10%) результатов работы [132], которые, согласно [72], считаются ошибочными.

При нахождении уравнения, описывающего теплоемкости карбида ванадия с максимальным содержанием углерода в широком интервале температур, нами использованы низкотемпературные данные работы [62]. Литературные данные о коэффициенте электронной теплоемкости для карбида ванадия отсутствуют. Предполагая, что концентрация свободных электронов в карбидах переходных металлов V группы примерно одинакова, а также учитывая тот факт, что коэффициент γ для карбидов тантала и ниобия равен $7{,}6 \cdot 10^{-4}$ и $7{,}64 \cdot 10^{-4}$ *кал/г-форм · град*² соответственно [133, 134], мы приняли, что и для карбида ванадия $\gamma = 7{,}64 \cdot 10^{-4}$ *кал/г-форм · град*².

Полученное уравнение температурной зависимости теплоемкости $VC_{0,86}$ имеет вид

$$C_p = E\left(\frac{1050}{T}\right) + D\left(\frac{525}{T}\right) + 7{,}64 \cdot 10^{-4} T + 1{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}. \qquad \text{(III.61)}$$

Таблица 22

Термодинамические характеристики карбида ванадия $VC_{0,86}$

T, °K	C_P, *кал/г-форм · град*	$H^0_T - H^0_0$, *кал/г-форм*	S^0_T, *кал/г-форм · град*	Φ'_T, *кал/г-форм · град*
10	0,0022	—	—	—
20	0,0177	—	—	—
30	0,0666	—	—	—
40	0,155	—	—	—
50	0,302	3,553	0,102	0,031
60	0,524	—	—	—
70	0,915	—	—	—
80	1,305	—	—	—
90	1,696	—	—	—
100	2,137	59,57	0,755	0,159
120	2,871	110,0	1,210	0,293
140	3,541	174,2	1,702	0,458
160	4,179	251,4	2,216	0,645
180	4,794	341,1	2,743	0,848
200	5,382	442,9	3,278	1,064
220	5,947	556,3	3,817	1,288
240	6,464	680,4	4,356	1,521
260	6,937	814,4	4,892	1,760
280	7,380	957,6	5,423	2,003
298	7,760	1095	5,947	2,251
300	7,798	1109	5,948	2,274
400	9,369	1967	8,417	3,499
500	10,38	2955	10,63	4,720
600	11,08	4020	12,59	5,890
700	11,57	5152	14,34	6,980
800	11,96	6328	15,91	8,000
900	12,34	7543	17,34	8,959
1000	12,57	8789	18,66	9,871
1100	12,81	10060	19,87	10,72
1200	13,04	11350	20,99	11,53
1300	13,26	12670	22,04	12,30
1400	13,47	14010	23,03	13,02
1500	13,67	15370	23,96	13,71
1600	13,86	16740	24,85	14,39
1700	14,07	18140	25,70	15,03
1800	14,25	19550	26,51	15,65
1900	14,44	20980	27,28	16,24
2000	14,64	22430	28,02	16,80
2100	14,83	23910	28,74	17,36
2200	15,02	25400	29,43	17,89
2300	15,22	26910	30,10	18,40
2400	15,41	28440	30,75	18,90
2500	15,61	29990	31,38	19,38
2600	15,80	31570	31,98	19,84
2700	16,00	33160	32,60	20,32
2800	16,20	34770	33,18	20,75
2900	16,40	36400	33,75	21,20
3000	16,61	38050	34,31	21,63

Зависимость (III.61) описывает экспериментальные данные [62] при 100—300° K с погрешностью 1%. Ниже 100° K ошибка значительно выше, поэтому уравнение (III.61) пригодно для описания теплоемкости карбида ванадия в интервале 100—3000° K. Значения теплоемкости, рассчитанные по (III.61), представлены кривой *5* на рис. 21. Ближе всего к этим значениям теплоемкости находятся экспериментальные данные, полученные нами и авторами [72]. Справочные данные [7] в области высоких температур существенно занижены. На основании уравнения (III.61) нами табулированы термодинамические характеристики карбида ванадия (табл. 22). Значения характеристик в интервале 0—100° K заимствованы из работы [62]. Приведенные в этой таблице величины характеризуются ошибкой порядка 1,5—2%.

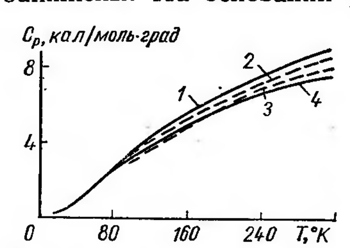


Рис. 22. Теплоемкость карбидов ниобия при низких температурах [135]:
1 — $NbC_{0,98}$; *2* — $NbC_{0,825}$; *3* — $NbC_{0,72}$; *4* — Nb_2C_{05}.

Система Nb — C. Ниобий с углеродом образуют два химических соединения — Nb_2C и NbC, каждое из которых реализуется в определенном интервале концентраций углерода ($NbC_{0,36}$ — $NbC_{0,5}$ и $NbC_{0,70}$ — $NbC_{0,99}$). Период кристаллической решетки монокарбида ниобия по данным [7] изменяется от 4,4318 Å для $NbC_{0,70}$ до 4,4707 Å для $NbC_{0,99}$.

Энтальпия и теплоемкость карбидов ниобия, по сравнению с другими рассматриваемыми карбидами, исследованы наиболее полно.

Теплоемкость карбидов ниобия, соответствующих формульным выражениям $NbC_{0,5}$, $NbC_{0,72}$, $NbC_{0,825}$ и $NbC_{0,98}$, при температурах 20—320° K измерили авторы [135]. Значения теплоемкостей исследованных карбидов представлены на рис. 22. Значение стандартной энтропии монокарбида [135] составляет S^0_{298} = = 8,38 *кал/моль · град*. В [136] определили истинную теплоемкость NbC при 50—300° K, а также энтальпию при 300—1800° K. Исследуемый карбид содержал (вес.%): 88,17 Nb, 11,35 $C_{связ}$, 0,39 $C_{своб}$, O и N по 0,05% каждого. В области температур 298—670° K авторы [136] рекомендуют уравнения энтальпии (*кал/моль*) и теплоемкости (*кал/моль · град*)

$$H^0_T - H^0_{298,15} = 10,98T + 0,69 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 9113, \quad \text{(III.62)}$$

$$C_p = 10,98 + 1,38 \cdot 10^{-3}T - 2,32 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad \text{(III.63)}$$

а для 670—1800° K зависимости

$$H^0_T - H^0_{298,15} = 11,28T + 0,59 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,50 \cdot 10^5 T^{-1} - 4256, \quad \text{(III.64)}$$

$$C_p = 11,28 + 1,18 \cdot 10^{-3}T - 2,50 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad \text{(III.65)}$$

Для стандартной энтропии монокарбида ниобия предложено значение $S^0_{298,15}$ = 8,4 ± 0,05 *кал/моль · град*.

Автором [137] исследована энтальпия $NbC_{0,97}$ вплоть до температуры 2800° K. В работе использовали карбид, который содержал (вес.%): 88,78 Nb, 11,10 C, остальное $C_{своб}$, W, Fe, Ta.

Зависимость энтальпии (*кал/моль*) карбида ниобия от температуры в интервале 1300—2800° K, согласно [137], описывается уравнением

$$H^0_T - H^0_{310} = +11,115\ T + 0,643 \cdot 10^{-3}T^2 - 4190. \quad \text{(III.66)}$$

Ошибка измерения составляла ± 1,3%.

С более высокой точностью (ошибка 0,9%) измерили энтальпию монокарбида ниобия авторы [65]. Исследование проводили методом смешения. По данным [65], для температурных зависимостей энтальпии (*кал/моль*), теплоемкости и энтальпии (*кал/моль · град*) NbC (M = 104,921) в области 298—2400° K предложены уравнения

$$H^0_T - H^0_{298,15} = 11,24T + 0,625 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,54 \cdot 10^5 T^{-1} - 4295, \quad \text{(III.67)}$$

$$C_p = 11,24 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 2,54 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad \text{(III.68)}$$

$$S^0_T - S^0_{298,15} = 11,24 \ln T + 1,25 \cdot 10^{-3}T + 1,27 \cdot 10^5 T^{-2} - 62,842. \quad \text{(III.69)}$$

Энтальпия высшего карбида ниобия в области гомогенности, а также гемикарбида ниобия измерена в работе [66]. Исследование выполнялось методом смешения. Ошибка измерения энтальпии, по мнению авторов [66], составляла 0,8—1%.

Энтальпия карбидов (*кал/моль*) при 298—1800° K описывается уравнениями

$$NbC_{0,5}: H^0_T - H^0_{298} = 7,94T + 0,750 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,025 \cdot 10^5 T^{-1} - 2776, \quad \text{(III.70)}$$

$$NbC_{0,749}: H^0_T - H^0_{298} = 8,95T + 1,127 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,26 \cdot 10^5 T^{-1} - 3190, \quad \text{(III.71)}$$

$$NbC_{0,867}: H^0_T - H^0_{298} = 9,70T + 0,995 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,51 \cdot 10^5 T^{-1} - 3485, \quad \text{(III.72)}$$

$$NbC_{1,00}: H^0_T - H^0_{298} = 10,79T + 0,863 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 4013. \quad \text{(III.73)}$$

Для температурной зависимости теплоемкости (*кал/моль · град*) карбидов авторами [66] получены зависимости

$$NbC_{0,50}: C_p = 7,94 + 1,50 \cdot 10^{-3}T - 1,025 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad \text{(III.74)}$$

$$NbC_{0,749}: C_p = 8,95 + 2,254 \cdot 10^{-3}T - 1,26 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad \text{(III.75)}$$

$$NbC_{0,867}: C_p = 9,70 + 1,99 \cdot 10^{-3}T - 1,51 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad \text{(III.76)}$$

$$NbC_{1,00}: C_p = 10,79 + 1,726 \cdot 10^{-3}T - 2,15 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad \text{(III.77)}$$

Используя значение $S^0_{298} = 9{,}0$ *кал/моль · град*, авторы [66] рассчитали энтропии карбидов NbC_x, полагая, что для реакции

$$x\text{NbC} + (1 - x)\,\text{Nb} = \text{NbC}_x \qquad \text{(III.78)}$$

$\Delta S^0 = 0$. Полученные значения стандартной энтропии для карбидов $NbC_{0,5}$, $NbC_{0,749}$, $NbC_{0,867}$ и $NbC_{1,00}$ соответственно равны 8,74; 8,86; 8,93 и 9,0 *кал/моль · град*.

Таблица 23

Химический состав образцов карбида ниобия, вес. %

Формула	Nb	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$NbC_{0,75}$	91,2	8,8	—
$NbC_{0,86}$	90,1	10,0	—
$NbC_{0,91}$	89,5	10,5	—
$NbC_{0,99}$	88,3	11,7	0,3

Необходимо отметить, что значения энтальпии монокарбида ниобия, приведенные в работах [66, 136], на 2—3% выше соответствующих результатов авторов работ [65, 137], которые, по нашему мнению, являются более надежными. Исследование температурной зависимости энтальпии карбида ниобия проводилось нами [68] для четырех составов в области гомогенности при 1300—2500° K.

Карбиды ниобия изготовляли прессованием и спеканием смесей порошков карбида ниобия $NbC_{0,99}$ и соответствующих навесок металлического ниобия чистотой 99,5%. Смеси спекали в вакуумной печи при разряжении $1 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.* и температурах 2500—2700° K. Образцы карбидов имели цилиндрическую форму и весили 4—4,5 *г*. Пористость их не превышала 20%. Результаты химических анализов образцов представлены в табл. 23. Рентгенографическим анализом установлена однофазность изучаемых препаратов. Значения периода кристаллической решетки исследуемых карбидов, определенные по рентгенограммам, снятым на мягком излучении, изменялись от $a = 4{,}443$ для $NbC_{0,75}$ до $a = 4{,}470$ Å для $NbC_{0,99}$. Анализ на наличие в образцах газообразных примесей не производили.

Рис. 23. Энтальпия карбидов ниобия при высоких температурах:
1 — $NbC_{0,99}$; *2* — $NbC_{0,91}$; *3* — $NbC_{0,86}$; *4* — $NbC_{0,75}$.

В процессе исследования было зарегистрировано незначительное изменение веса образцов (менее 0,005% от опыта к опыту). Однако, как показали результаты рентгеновского и химического анализов, состав образцов после опытов, в пределах ошибок анализов, не изменялся.

Эксперименты проводили таким образом, чтобы свести до минимума величину поправки на теплообмен. Потери тепла излучением даже при самых высоких температурах исследования были не более 3%.

Сопоставление полученных результатов (рис. 23) для карбида, состав которого близок к стехиометрическому, с данными других авторов показывает, что установленные нами величины энтальпии в пределах 1,0% совпадают со значениями, приведенными в [65, 137], и на 2—3% ниже данных [66, 136]. Для всех дефектных карбидов ниобия ($NbC_{0,75}$, $NbC_{0,86}$, $NbC_{0,91}$) также был обнаружен более быстрый рост теплосодержания при температурах выше 2200—2300° K. Можно полагать, что, как и в случаях рассмотренных ранее карбидов, это явление вызвано образованием термических точечных дефектов. Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов на электронносчетной машине найдены уравнения температурных зависимостей теплосодержания (*кал/г-форм*) исследованных карбидов:

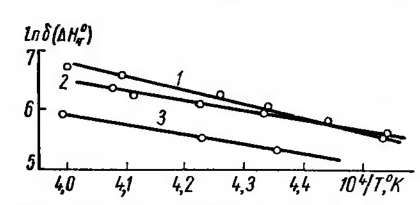


Рис. 24. Температурная зависимость прироста энтальпии, обусловленная образованием вакансий в карбидах ниобия:
1 — $NbC_{0,75}$; *2* — $NbC_{0,86}$; *3* — $NbC_{0,91}$.

$$NbC_{0,99}: H^0_T - H^0_{298} = 11{,}583T + 0{,}522 \cdot 10^{-3}T^2 - 4773, \qquad \text{(III.79)}$$

$$NbC_{0,91}: H^0_T - H^0_{298} = 11{,}505 \cdot T + 0{,}46 \cdot 10^{-3}T + 1{,}072 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{14\,261}{T}\right) - 5428, \qquad \text{(III.80)}$$

$$NbC_{0,86}: H^0_T - H^0_{298} = 11{,}301 \cdot T + 0{,}416 \cdot 10^{-3}T^2 + 4{,}68 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{16\,300}{T}\right) - 5381, \qquad \text{(III.81)}$$

$$NbC_{0,75}: H^0_T - H^0_{298} = 10{,}09 \cdot T + 0{,}569 \cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}685 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{22\,907}{T}\right) - 4439. \qquad \text{(III.82)}$$

Среднее отклонение экспериментальных данных от рассчитанных кривых составляет 0,32%. Третий член в уравнениях (III.80)—(III.82) рассчитан по методике, изложенной ранее. Зависимость $\ln \delta\,(\Delta H^0_T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для всех нестехиометрических карбидов ниобия имеет линейный характер (рис. 24). Оценочные значения энергий образования вакансий составляют для $NbC_{0,75}$ — 45,5 *ккал*, для $NbC_{0,86}$ — 32,4 *ккал*, для $NbC_{0,91}$ — 28,3 *ккал*. Зависимости

концентраций вакансий от температуры могут быть выражены уравнениями

$$NbC_{0,75}: C = 190{,}8 \exp\left(-\frac{22\,907}{T}\right), \quad \text{(III.83)}$$

$$NbC_{0,86}: C = 14{,}45 \exp\left(-\frac{16\,300}{T}\right), \quad \text{(III.84)}$$

$$NbC_{0,91}: C = 3{,}783 \exp\left(-\frac{14\,261}{T}\right). \quad \text{(III.85)}$$

Температурные зависимости теплоемкости (*кал/г-форм · град*) исследованных карбидов, как дифференциалов энтальпии по температуре, описываются зависимостями

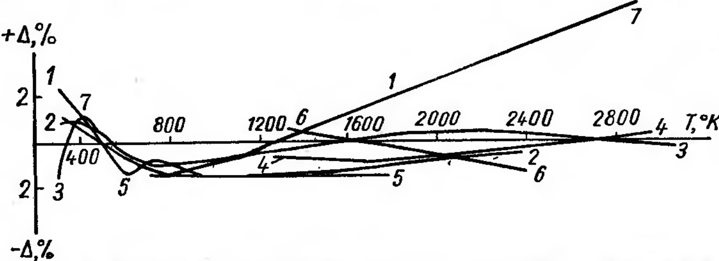


Рис. 25. Отклонение опытных значений теплоемкости карбидов ниобия, по данным различных авторов, от рассчитанных:
1 — [66]; 2 — [65]; 3 — [7]; 4 — [137]; 5 — [136]; 6 — наши данные [68]; 7 — [1].

$$NbC_{0,99}: C_p = 11{,}58 + 1{,}044 \cdot 10^{-3} T, \quad \text{(III.86)}$$

$$NbC_{0,91}: C_p = 11{,}51 + 0{,}920 \cdot 10^{-3} T + 1529 \cdot 10^{6} T^{-2} \exp\left(-\frac{14\,261}{T}\right), \quad \text{(III.87)}$$

$$NbC_{0,86}: C_p = 11{,}30 + 0{,}832 \cdot 10^{-3} T + 7628 \cdot 10^{6} T^{-2} \exp\left(-\frac{16\,300}{T}\right), \quad \text{(III.88)}$$

$$NbC_{0,75}: C_p = 10{,}10 + 1{,}138 \cdot 10^{-3} T + 1989 \cdot 10^{8} T^{-2} \exp\left(-\frac{22\,907}{T}\right). \quad \text{(III.89)}$$

Уравнение, описывающее теплоемкость карбида ниобия в широком интервале температур, было найдено на основании экспериментальных данных работы [135]. Величина коэффициента электронной теплоемкости γ получена экстраполяцией на состав $NbC_{0,98}$ данных работы [133], и рекомендовано уравнение теплоемкости (*кал/г-форм · град*)

$$C_p = E\left(\frac{913}{T}\right) + D\left(\frac{365}{T}\right) + 7{,}64 \cdot 10^{-4} T + 0{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot T^{5/2}. \quad \text{(III.90)}$$

Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости при низких температурах [135] от рассчитанных по (III.90) не более 1,5%.

Таблица 24

Термодинамические характеристики $NbC_{0,98}$, *кал/г-форм · град* ($H_T^0 - H_0^0$, *кал/г-форм*)

T,°K	C_p	$H_T^0 - H_0^0$	S_T^0	Φ'_T
10	0,008	0,040	0,004	—
20	0,092	0,540	0,031	0,004
30	0,281	2,410	0,100	0,020
40	0,664	7,140	0,218	0,039
50	1,072	15,18	0,395	0,080
60	1,588	28,08	0,635	0,167
70	2,107	46,56	0,918	0,253
80	2,624	70,22	1,232	0,354
90	3,047	98,58	1,566	0,471
100	3,448	131,05	1,908	0,598
120	4,167	207,3	2,601	0,834
140	4,821	297,2	3,293	1,170
150	5,142	347,0	3,636	1,323
160	5,450	399,9	3,978	1,479
180	6,016	515,5	4,653	1,789
200	6,567	641,4	5,315	2,108
220	7,076	777,9	5,965	2,429
240	7,542	924,1	6,601	2,751
250	7,759	1001	6,913	2,911
260	7,972	1079	7,222	3,071
280	8,357	1143	7,827	3,746
298	8,660	1296	8,357	4,009
300	8,695	1313	8,415	4,038
400	10,01	2248	11,12	5,495
500	10,79	3288	13,44	6,868
600	11,32	4393	15,46	8,139
700	11,69	5544	17,24	9,319
800	11,98	6727	18,82	10,41
900	12,21	7937	20,25	11,43
1000	12,41	9168	21,55	12,38
1100	12,58	10417	22,74	13,27
1200	12,74	11683	23,84	14,11
1300	12,89	12965	24,87	14,90
1400	13,03	14261	25,83	15,64
1500	13,16	15571	26,73	16,35
1600	13,29	16893	27,59	17,03
1700	13,42	18229	28,40	17,67
1800	13,54	19557	29,17	18,29
1900	13,66	20957	29,90	18,87
2000	13,78	22309	30,60	19,45
2100	13,90	23693	31,28	20,00
2200	14,02	25089	31,93	20,53
2300	14,14	26497	32,55	21,03
2400	14,26	27917	33,16	21,53
2500	14,38	29349	33,74	22,00
2600	14,50	30793	34,30	22,46
2700	14,62	32249	34,85	22,91
2800	14,74	33717	35,38	23,34
2900	14,86	35197	35,90	23,76
3000	14,98	36689	36,41	24,18

Из рис. 25, где показано отклонение опытных [65, 66, 68, 136, 137] и справочных [1, 7] данных от вычисленных по [III.90], видно, что рассчитанная кривая хорошо усредняет результаты всех указанных работ *. Это позволило использовать уравнение (III.90) для расчета термодинамических параметров карбида ниобия (табл. 24). Приведенные значения термодинамических функций характеризуются ошибкой порядка 1,5%.

Система Ta — C. Тантал с углеродом образуют два соединения Ta_2C и TaC. Ta_2C с узкой областью гомогенности кристаллизуется в гексагональной решетке с плотной упаковкой. Период кристал-

Таблица 25

Теплоемкость карбида тантала, *кал/моль·град* [138]

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
54,6	2,275	94,5	4,271	174,2	6,377	253,1	8,109
62,1	2,759	114,7	4,876	194,3	6,843	275,1	8,424
71,7	3,298	134,8	5,415	214,6	7,292	293,9	8,471
80,2	3,735	154,5	5,900	234,5	7,713	298,16	8,79
84,4	3,903	—	—	—	—	—	—

лической решетки монокарбида тантала TaC (решетка типа NaCl) изменяется от 4,4100 Å для $TaC_{0,70}$ до 4,4555 Å для $TaC_{0,99}$.

Истинная теплоемкость карбида тантала при низких температурах измерена в работе [138] (табл. 25). Исходя из этих данных, энтропия TaC $S^0_{298} = 10,11 \pm 0,08$ *кал/моль · град.*

Авторы [115] для температурной зависимости теплоемкости (*кал/моль · град*) TaC в интервале 298—2000° K рекомендуют уравнение

$$C_p = 7,28 + 1,65 \cdot 10^{-3} T. \qquad \text{(III.91)}$$

Однако стандартная теплоемкость, рассчитанная по этому уравнению, отличается от данных [138] более чем на 13%, что свидетельствует о ненадежности уравнения (III.91).

Теплосодержание карбида тантала в интервале температур 1300—2850° K исследовано в работе [137]. Измерение проведено методом смешения с точностью ±1,8%. Карбид содержал (вес.%): 92,14 Ta, 6,21 C, 0,2 Fe, 0,5 Nb и 0,8 W. Автором [137] получено уравнение зависимости теплосодержания (*кал/моль*) от температуры

$$H^0_T - H^0_{310} = 11,406 \cdot T + 0,661 \cdot 10^{-3} T^2 - 4620. \qquad \text{(III.92)}$$

Исследование энтальпии карбида тантала мы [139] провели для четырех составов в области гомогенности при температурах 1200—2300° K.

* Для наглядности все данные приведены к составу $NbC_{0,98}$.

Образцы карбидов тантала, изготовленные синтезом из элементов, были спрессованы в цилиндрической пресс-форме и спечены при температуре 2700° K в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.* Вес их составлял 4—5 *г*, а пористость — 17%. Результаты химических анализов препаратов представлены в табл. 26.

Таблица 26

Химический состав образцов карбида тантала, вес.%

Формула	Ta	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$TaC_{0,70}$	95,5	4,4	Не обнаружено
$TaC_{0,78}$	95,3	4,7	» »
$TaC_{0,85}$	94,7	5,3	» »
$TaC_{0,99}$	93,9	6,1	» »

Анализы на наличие в образцах азота и кислорода не проводили. Фазовый состав карбидов до и после измерений контролировали рентгеновским анализом по общепринятой методике. Результаты измерения энтальпии (*кал/г-форм*) карбидов тантала (рис. 26) удовлетворительно описываются температурными зависимостями

$$TaC_{0,70}: H^0_T - H^0_{298} = 8,954T + 0,681 \cdot 10^{-3} T^2 - 2730, \qquad \text{(III.93)}$$

$$TaC_{0,78}: H^0_T - H^0_{298} = 9,098T + 0,809 \cdot 10^{-3} T^2 - 2780, \qquad \text{(III.94)}$$

$$TaC_{0,85}: H^0_T - H^0_{298} = 9,180T + 0,976 \cdot 10^{-3} T^2 - 2880, \qquad \text{(III.95)}$$

$$TaC_{0,99}: H^0_T - H^0_{298} = 9,384T + 1,211 \cdot 10^{-3} T^2 - 2900. \qquad \text{(III.96)}$$

Данные по энтальпии карбида $TaC_{0,99}$ в пределах 1,5% согласуются со значениями [137].

Путем дифференцирования уравнений (III.93) — (III.96) вычислены температурные зависимости теплоемкости карбидов $TaC_{0,70}$, $TaC_{0,78}$, $TaC_{0,85}$ и $TaC_{0,99}$ в области исследованных температур. Математической обработкой экспериментальных данных выведено уравнение, описывающее с точностью до 3% теплоемкость (*кал/г-форм · град*) кубической фазы карбида тантала в области гомогенности для интервала 1200—2200° K

$$C_p = 7,3 - 1,5 \cdot 10^{-3} T + (0,773 + 1,476 \cdot 10^{-3} T) \cdot e^x, \qquad \text{(III.97)}$$

где e^x — атомное отношение C : Ta.

Рис. 26. Энтальпия карбидов тантала при высоких температурах:
1 — $TaC_{0,70}$; *2* — $TaC_{0,88}$; *3* — $TaC_{0,85}$; *4* — $TaC_{0,99}$.

Отметим, что значения энтальпии карбида тантала, приведенные в [137—139] и рекомендованные в [1, 7], совпадают в пределах 2%. Различие же в значениях теплоемкости работ [137] и [1] при температуре 2800° К составляет около 19%. Такого же порядка оно и в работах [7] и [1]. Совершенно очевидна необходимость в более надежных справочных данных по термодинамическим характеристикам карбида тантала.

Для этой цели использованы низкотемпературные данные по теплоемкости $TaC_{1,0}$ [138] и значения коэффициента электронной теплоемкости γ из [133]. По описанной методике найдено уравнение теплоемкости (*кал/моль · град*) монокарбида тантала

$$C_p = E\left(\frac{935}{T}\right) + D\left(\frac{265}{T}\right) + 7{,}6 \times 10^{-4}T + 1 \cdot 10^{-5}T^{3/2}. \quad \text{(III.98)}$$

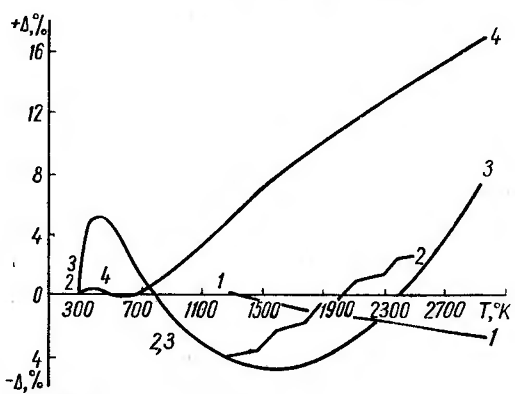


Рис. 27. Отклонение опытных значений теплоемкости карбида тантала, по данным различных авторов, от рассчитанных:
1 — [136]; *2* — наши данные; *3* — [7]; *4* — [1].

Максимальное отклонение рассчитанных значений от опытных [138] не превышает 1,5% (среднее отклонение менее 1%).

Принимая, что $\gamma \neq f(T)$ до 3000° К, нами, по (III.98), рассчитана теплоемкость карбида тантала от 0 до 3000° К. На рис. 27 показано отклонение опытных значений теплоемкости от вычисленных по уравнению (III.98) *. Из этого рисунка видно, что рассчитанная кривая хорошо усредняет экспериментальные значения теплоемкости и несколько хуже — справочные данные.

Необходимо отметить, что наиболее надежными являются данные работы [137]. К числу наименее надежных следует отнести справочные данные [1], которые являются завышенными. На основании вычисленных значений теплоемкости карбида тантала были рассчитаны его основные термодинамические параметры (табл. 27).

Система Cr — C. Хром с углеродом образуют три соединения — Cr_3C_2, Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Структура Cr_3C_2 — орторомбическая с периодами $a = 2{,}830$ Å, $b = 5{,}545$ Å, $c = 11{,}47$ Å. Фаза Cr_7C_3 имеет гексагональную структуру с периодами $a = 14{,}01$ Å и $c = 4{,}525$ Å [140]. Согласно [7], у $Cr_{23}C_6$ сложная ГЦК решетка, период которой равен 10,66 Å.

Теплоемкость Cr_3C_2 при низких температурах изучалась авторами [141, 142]. Данные этих работ практически совпадают.

* Для наглядности все данные приведены к составу $TaC_{1,0}$.

Таблица 27

Термодинамические характеристики карбида тантала $TaC_{1,0}$

T, °К	C_p, *кал/моль · град*	$H^0_T - H^0_0$, *кал/моль*	S^0_T, *кал/моль · град*	Φ'_T, *кал/моль · град*
10	0,0033	0,1665	0,0126	—
20	0.215	1,241	0,0727	0,0107
30	0,693	5,781	0,2391	0,0464
40	1,321	15,85	0,5140	0,1177
50	2,032	32,62	0,8820	0,2297
60	2,707	56,31	1,314	0,3757
70	3,252	81,11	1,773	0,5431
80	3,713	118,6	2,238	0,7557
90	4,093	157,7	2,698	0,9466
100	4,421	200,2	3,146	1,144
120	4,985	294,3	4,006	1,551
140	5,473	398,9	4,810	1,960
150	5,779	454,8	5,196	2,163
160	5,960	513,2	5,572	2,365
180	6,433	637,2	6,302	2,763
200	6,888	770,4	7,004	3,152
220	7,329	912,5	7,680	3,533
240	7,749	1063	8,336	3,906
250	7,948	1139	8,657	4,098
260	8,143	1222	8,972	4,272
280	8,505	1388	9,590	4,630
298	8,798	1544	10,13	4,947
300	8,827	1562	10,19	4,981
400	10,07	2507	12,92	6,650
500	10,86	3554	15,26	8,155
600	11,39	4667	17,30	9,520
700	11,78	5825	19,09	10,77
800	12,09	7019	20,68	11,91
900	12,35	8241	22,12	12,96
1000	12,56	9487	23,44	13,96
1100	12,76	10750	24,66	14,88
1200	12,95	12040	25,78	15,77
1300	13,12	13340	26,82	16,56
1400	13,28	14660	27,80	17,33
1500	13,44	15600	28,73	18,06
1600	13,60	17350	29,60	18,75
1700	13,75	18720	30,43	19,42
1800	13,92	20100	31,22	20,05
1900	14,06	21500	31,98	20,66
2000	14,22	22910	32,70	21,24
2100	14,37	24340	33,40	21,81
2200	14,53	25790	34,07	22,35
2300	14,69	27250	34,72	22,87
2400	14,84	28730	35,35	23,38
2500	15,00	30220	35,96	23,87
2600	15,16	31730	36,55	24,35
2700	15,32	33250	37,13	24,81
2800	15,47	34790	37,69	25,26
2900	15,63	36340	38,23	25,70
3000	15.79	37920	38,77	26,13

Остановимся подробно на результатах более поздней работы — [142].

Образцы для измерения были получены при взаимодействии смеси из 75% Cr_2O_3 и 25% ламповой сажи в водородной печи при температуре 1800° К. Химический анализ показал наличие в об-

Таблица 28

Термодинамические характеристики карбида хрома Cr_3C_2

T, °K	C_p, *кал/моль·град*	$H_T^0 - H_0^0$, *кал/моль*	S_T^0, *кал/моль·град*	Φ_T', *кал/моль·град*
25	0,260	2,939	0,169	0,051
50	1,473	19,441	0,648	0,259
75	4,292	91,453	1,737	0,517
100	7,545	239,62	3,397	1,300
125	10,594	466,57	5,410	1,678
150	13,48	767,52	7,595	2,478
175	15,85	1135,45	9,868	3,378
200	17,95	1558,13	12,133	4,343
225	19,55	2027,92	14,342	5,330
250	21,22	2535,99	16,484	6,339
275	22,57	3082,85	18,561	7,350
298	23,53	3621,09	20,420	8,276

разцах (вес.%): 13,2 ± 0,4 С и 86,2 Cr. Исследование выполнено с помощью адиабатического калориметра в интервале 13—300° К. Ошибка в определении теплоемкости автором не оценена.

Исходя из определения теплоемкости в [142], рассчитаны основные термодинамические параметры Cr_3C_2. Результаты расчета представлены в табл. 28.

Таблица 29

Энтропия и приведенный термодинамический потенциал (*кал/моль·град*) карбида хрома Cr_3C_2

T, °K	S_T^0	Φ_T'	T, °K	S_T^0	Φ_T'
200	12,3	4,341	800	48,71	25,73
300	20,54	8,363	900	52,64	28,54
400	27,77	12,33	1000	56,26	31,11
500	34,18	16,07	1100	59,70	33,58
600	39,68	19,56	1200	62,91	35,87
700	44,49	22,79	—	—	—

Используя образец, полученный в [142], авторы [143] с помощью калориметра смешения Бунзена исследовали теплосодержание Cr_3C_2 при температурах 300—1200° К. Ошибка исследования со-

ставляла 0,9%. Экспериментальные данные по энтальпии (*кал/моль*) выражены уравнением

$$H_T^0 - H_{273,16}^0 = 26,19T + 4,74 \cdot 10^{-3}T + 4,72 \cdot 10^5 T^{-1} - 9237. \quad \text{(III.99)}$$

Энтропия и приведенный термодинамический потенциал Φ_T' Cr_3C_2, оцененные по [143], представлены в табл. 29. Теплоемкость Cr_7C_3 при низких температурах (54—295° К) исследована в адиаба-

Таблица 30

Теплоемкость Cr_7C_3 при низких температурах, *кал/моль·град*

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
53,8	6,039	115,2	23,32	216,5	42,14
57,4	6,961	125,2	25,88	226,2	43,37
61,7	8,095	135,2	28,25	236,7	44,48
66,4	9,477	145,7	30,53	246,5	45,60
71,0	10,81	156,1	32,67	256,4	46,59
75,6	12,13	165,9	34,56	266,0	47,52
81,1	13,76	176,3	36,33	276,6	48,50
85,8	15,16	185,9	37,97	286,0	46,18
95,6	18,01	196,5	39,56	295,3	49,75
105,4	20,69	206,3	40,83	—	—

тическом калориметре в [141]. Образец содержал (вес.%): 9,00 С, 90,62 Cr и 0,35 Si. Экспериментальные данные приведены в табл. 30.

Теплосодержание карбида Cr_7C_3 изучали в [144]. В работе использовали образец, полученный в [141]. Измерения проведены методом смешения при 480—1600° К. Энтальпия (*кал/моль*) и теплоемкость (*кал/моль · град*) Cr_7C_3, по данным работы [144], описывается в области температур 298—1500° К уравнениями

$$H_T^0 - H_{298,16}^0 = 57,00 \cdot T + 7,19 \cdot 10^{-3}T^2 + 10,104 \cdot 10^5 T^{-1} - 21024; \quad \text{(III.100)}$$

$$C_p = 57,00 + 14,38 \cdot 10^{-3}T - 10,104 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad \text{(III.101)}$$

Используя результаты [141, 144], в работе [7] рассчитаны термодинамические параметры Cr_7C_2 (табл. 31). Теплоемкость $Cr_{23}C_6$ при низких температурах с использованием адиабатического калориметра измерена в [141]. Образцы содержали (вес.%): 94,21 Cr, 5,42 С и 0,2 Si. Результаты экспериментов представлены в табл. 32.

Теплосодержание $Cr_{23}C_6$ в области температур 470—1700° К изучали в [144], где использован тот же образец карбида, что и в [141]. Исследование выполнено методом смешения. Полученные в [144] значения энтальпии (*кал/моль*) и теплоемкости (*кал/моль·град*)

Таблица 31

Термодинамические характеристики Cr_7C_3

T, °К	C_p, *кал/моль·град*	$H_T^0 - H_{298}^0$, *кал/моль*	S_T^0, *кал/моль·град*	Φ_T'', *кал/моль·град*
298	49,917	0	47,999	47,999
300	50,120	92,54	48,307	47,999
400	57,183	5507	63,840	50,071
500	60,627	11417	77,00	54,173
600	62,811	17590	88,27	57,680
700	64,554	23960	98,07	63,847
800	66,178	30500	106,82	68,677
900	67,865	37200	114,73	73,36
1000	69,678	44080	121,94	77,84
1100	71,68	51140	128,66	82,18
1200	73,92	58420	135,03	86,31
1300	76,37	65930	140,98	90,30
1400	79,03	73710	146,79	94,15
1500	81,97	81760	152,32	97,79
1600	85,19	90090	157,71	101,43
1700	88,69	98770	162,96	104,86
1800	92,40	107870	168,14	108,22
1900	96,39	117250	173,25	111,51
2000	100,66	127120	178,29	114,73

описываются уравнениями

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 169{,}12T + 21{,}32 \cdot 10^{-3}T^2 + 28{,}915 \cdot 10^5 T^{-1} - 620{,}25, \quad \text{(III.102)}$$

$$C_p = 169{,}12 + 42{,}64 \cdot 10^{-3}T - 28{,}915 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad \text{(III.103)}$$

Рассчитанные автором [7] на основании данных работ [141, 144] термодинамические параметры $Cr_{23}C_6$ приведены в табл. 33.

Таблица 32

Теплоемкость $Cr_{23}C_6$ при низких температурах *(кал/моль·град)*

T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p
54,6	17,125	113,6	71,337	215,2	127,17
58,1	20,070	124,0	79,577	225,5	130,75
62,2	23,660	134,6	87,356	236,1	134,03
66,5	27,791	144,6	93,810	245,6	137,14
70,7	31,963	154,4	99,793	255,3	139,85
75,5	36,585	164,9	105,68	266,1	142,73
80,3	41,321	174,7	110,45	276,5	145,79
84,5	45,331	185,0	115,65	285,8	147,33
93,5	54,182	195,1	119,97	295,0	148,43
103,1	62,453	205,4	123,77	—	—

Система Mo — C. Молибден с углеродом образуют два соединения — Mo_2C и MoC_{1-x}. При комнатных температурах устойчив только Mo_2C, однако соединение MoC_{1-x} легко сохранить закалкой с высоких температур. Mo_2C имеет две кристаллические формы: низкотемпературную орторомбическую α, с периодами кристаллической решетки $a = 4{,}7334 \pm 0{,}0007$ Å и $c = 14{,}63 \pm 0{,}1$ Å, устойчивую до $1190 \pm 25°$ C, и гексагональную β с периодами кристаллической решетки $a = 3{,}0028 \pm 0{,}0001$ Å и $c = 4{,}7288 \pm 0{,}0001$ Å, устойчивую вплоть

Таблица 33

Термодинамические характеристики $Cr_{23}C_6$

T, °К	C_p, *кал/моль·град*	$H_T^0 - H_{298}^0$, *кал/моль*	S_T^0, *кал/моль·град*	Φ_T'', *кал/моль·град*
298	149,20	0	145,48	145,48
300	149,73	276,46	146,40	145,48
400	169,23	16 350	192,51	151,64
500	179,33	33 830	231,38	163,81
600	186,09	52 120	264,73	177,93
700	191,52	71 000	293,94	192,46
800	196,54	90 410	319,70	206,79
900	201,50	110 310	343,16	220,66
1000	206,68	130 710	364,78	233,91
1100	212,15	151 640	384,79	246,79
1200	218,04	174 090	403,42	259,21
1300	224,34	195 270	421,13	270,94
1400	231,15	218 040	437,92	282,21
1500	238,51	241 500	454,25	293,26
1600	246,10	265 650	469,86	303,60
1700	254,38	260 720	484,84	313,95
1800	263,35	316 710	499,79	323,84
1900	272,55	343 390	514,28	333,50
2000	282,44	371 220	528,54	342,93

до температуры плавления. Карбид MoC также имеет две кристаллические модификации: сложную гексагональную α с периодами кристаллической решетки $a = 3{,}010 \pm 0{,}002$ Å, $c = 14{,}63 \pm 0{,}01$ Å и ГЦК структуру β с периодами $a = 4{,}2810$ Å, устойчивую при высоких температурах.

Теплоемкость α-Mo_2C при низких температурах с помощью адиабатического калориметра исследовали авторы [74]. Используемый образец содержал (вес.%): 93,3 Mo, 5,94 $C_{связ}$ и 0,38 $C_{своб}$, что соответствует формульному выражению $Mo_2C_{1,018}$. В результаты измерений введена поправка на присутствующий в образце свободный углерод. Термодинамические параметры Mo_2C приведены в табл. 34. По [74], $S_{298,15}^0 = 15{,}74 \pm 0{,}3$ *кал/моль·град*.

Система W — C. Вольфрам с углеродом образует карбиды W_2C и WC. Структура каждой из этих фаз характеризуется модификацион-

ным превращением. При комнатных температурах устойчива только фаза α-WC с ГЦУ решеткой и периодами $a = 2{,}9063$ Å, $c = 2{,}8386$ Å [145]. β-WC имеет ГЦК решетку ($a = 4{,}215$ Å) [146]. Карбид W_2C имеет ГПУ решетку с периодами $a = 2{,}992$ Å и $c = 4{,}722$ Å [147].

Энтальпию α-WC методом смешения при 1275—2640° К изучал автор [122]. Исследуемый карбид содержал (вес.%): 93,97 W,

Таблица 34

Термодинамические характеристики $Mo_2C_{1,018}$

T°, К	C_p, *кал/моль·град*	$H_T^0 - H_{20}^0$, *кал/моль*	$S_T^0 - S_{20}^0$, *кал/моль·град*
20	0,1119	0	0
30	0,4953	2,628	0,102
40	1,256	11,14	0,341
50	2,272	28,54	0,725
60	3,380	56,82	1,238
70	4,452	96,02	1,840
80	5,438	145,50	2,500
90	6,328	204,3	3,192
100	7,083	271,4	3,898
120	8,353	426,4	5,307
140	9,379	604,0	6,674
160	10,28	800,6	7,986
180	11,09	1015	9,246
200	11,81	1244	10,45
220	12,46	1487	11,60
240	13,06	1742	12,72
260	13,58	2009	13,79
280	14,09	2286	14,81
298,15	14,55	2546	15,74
300	14,60	2572	15,80

6,07 $C_{связ}$. Препарат соответствовал формульному выражению $WC_{0,99}$. В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения энтальпии (*кал/г-форм*) и теплоемкости (*кал/г-форм · град*) карбида вольфрама

$$H_T^0 - H_{310}^0 = 10{,}005T + 0{,}893 \cdot 10^{-3}T^2 - 3338, \qquad (III.104)$$

$$C_p = 10{,}00 + 1{,}786 \cdot 10^{-3}T. \qquad (III.105)$$

Ошибка определения энтальпии составляла 2,0%. Отсутствие измерений теплоемкости при низких температурах не позволяет рассчитать абсолютную энтропию и табулировать основные термодинамические характеристики монокарбида вольфрама.

Система Fe — C. Железо с углеродом образует единственное стабильное соединение — карбид Fe_3C (цементит) [13], кристаллизующийся в ромбической ячейке. Согласно [101], энтальпия

(*кал/моль*) и теплоемкость (*кал/моль · град*) α-Fe_3C в интервале температур 298—463° К могут быть описаны уравнениями:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 19{,}64T + 10{,}00 \cdot 10^{-3}T^2 - 6745, \qquad (III.106)$$

$$C_p = 19{,}64 + 20{,}00 \cdot 10^{-3}T. \qquad (III.107)$$

Для β-Fe_3C при 463—1500° К рекомендованы в [101] зависимости

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 25{,}65T + 1{,}50 \cdot 10^{-3}T^2 - 7515, \qquad (III.108)$$

$$C_p = 25{,}62 + 3{,}00 \cdot 10^{-3}T. \qquad (III.109)$$

Таблица 35

Термодинамические характеристики $ThC_{1,39}$ при низких температурах [148]

T°, К	C_p, *кал/г-форм·град*	$H_T^0 - H_0^0$, *кал/г-форм*	S_T^0, *кал/г-форм·град*	Φ_T', *кал/г-форм·град*
5	0,009	0,01	0,003	0,001
10	0,064	0,16	0,022	0,006
20	0,604	2,90	0,191	0,046
30	1,664	14,06	0,629	0,160
40	2,707	36,10	1,256	0,353
50	3,542	67,50	1,953	0,603
60	4,227	106,43	2,661	0,887
70	4,833	151,77	3,359	1,190
80	5,407	202,99	4,042	1,504
90	5,968	259,87	4,711	1,824
100	6,522	322,33	5,369	2,145
120	7,604	463,66	6,654	2,790
140	8,631	626,11	7,904	3,432
150	9,117	714,87	8,516	3,750
160	9,579	808,37	9,119	4,067
180	10,415	1008,5	10,297	4,694
200	11,130	1224,2	11,432	5,312
220	11,747	1453,1	12,523	5,918
240	12,293	1693,6	13,569	6,512
250	12,541	1817,8	14,076	6,805
260	12,773	1944,3	14,572	7,094
273,15	13,060	2114,0	15,210	7,469
280	13,195	2204,1	15,535	7,663
298,15	13,550	2447,0	16,370	8,168
300	13,580	2471,9	16,458	8,219
320	13,932	2747,1	17,346	8,761
340	14,228	3028,8	18,200	9,292
350	14,376	3171,8	18,615	9,552

Ошибка определения термодинамических характеристик по (III.106) — (III.109) автором [101] не указывается.

Система Th — C. Торий с углеродом образуют два соединения: кубический карбид ThC и карбид ThC_2, который при низких температурах имеет моноклинную структуру, сохраняющуюся до температуры выше 1270° К. Высокотемпературные модификации ди-

карбида тория (тетрагональная β и кубическая γ) не могут быть сохранены закалкой с высоких температур [7]. Сведения об энтальпии и теплоемкости ThC в литературе отсутствуют.

Теплоемкость дикарбида состава $ThC_{1,93}$ при низких температурах с помощью адиабатического калориметра измерена в [148]. Исследуемый карбид содержал (вес.%): 8,99 C, 1,758 W, O, H —

Таблица 36

Термодинамические свойства UC при низких температурах [63]

T°, K	C_p, кал/моль·град	$H_T^0 - H_0^0$, кал/моль	S_T^0, кал/моль·град	Φ_T', кал/моль·град
10	0,039	0,101	0,013	0,004
20	0,311	1,560	0,105	0,027
30	0,978	7,798	0,348	0,089
40	1,833	21,78	0,745	0,200
50	2,680	44,41	1,246	0,358
60	3,428	75,04	1,803	0,552
70	4,111	112,7	2,382	0,772
80	4,788	157,2	2,976	1,010
90	5,377	208,1	3,574	1,262
100	5,932	246,7	4,169	1,523
120	6,961	393,7	5,343	2,062
140	7,867	542,2	6,486	2,613
150	8,286	623,0	7,043	2,890
160	8,674	707,8	7,590	3,166
180	9,372	888,6	8,654	3,717
200	9,933	1082	9,672	4,262
220	10,40	1285	10,64	4,798
240	10,84	1498	11,57	5,324
250	11,05	1607	12,01	5,583
260	11,23	1719	12,45	5,839
273	11,45	1868	13,01	6,169
280	11,57	1947	13,29	6,341
298	11,84	2159	14,03	6,786
300	11,87	2181	14,10	6,832
320	12,12	2421	14,88	7,311
330	12,18	2543	15,25	7,546

следы. По оценке авторов, препарат состоял из (мол.%): 96,91 $ThC_{1,93}$, 2,43 WC, 0,46 ThO_2, 0,19 ThH_3 и 0,012 Th_3N_4.

На основании измерений теплоемкости в [148] рассчитаны основные термодинамические параметры $ThC_{1,93}$ (табл. 35). При вычислениях вводились поправки на наличие в образце основных примесей. Погрешность определения характеристик по оценкам авторов [148] при 5—100° K составляет 0,5%, выше 100° K — не более 0,1%.

Система U — C. Уран с углеродом образуют три соединения — UC, U_2C_3, UC_2. Монокарбид урана UC имеет ГЦК структуру. Сесквикарбид U_2C_3 с ОЦК решеткой устойчив от комнатных температур до 2000° K, при которой он разлагается без плавления на UC и UC_2.

Область существования дикарбида урана распространяется примерно от 1730° K до точки плавления, причем около 2040° K UC_2 превращается из тетрагональной α- в кубическую β-модификацию.

Известно несколько работ, посвященных изучению теплоемкости UC при низких температурах [63, 149, 150]. Результаты, получен-

Таблица 37

Термодинамические характеристики $UC_{1,0}$ при высоких температурах [7]

T°,K	C_p, кал/моль·град	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, кал/моль	S_T^0, кал/моль·град	Φ_T'', кал/моль·град
298	11,98	0,0	14,15	14,15
300	12,00	22,18	14,22	14,15
400	13,06	1282	17,84	14,64
500	13,59	2618	20,82	15,58
600	13,94	3995	23,33	16,67
700	14,19	5402	25,50	17,78
800	14,42	6832	27,41	18,87
900	14,64	8285	29,12	19,91
1000	14,86	9760	30,67	20,91
1100	15,08	11 260	32,10	21,87
1200	15,32	12 780	33,42	22,77
1300	15,58	14 320	34,66	23,64
1400	15,85	15 890	35,82	24,47
1500	16,13	17 490	36,92	25,26
1600	16,44	19 120	37,98	26,03
1700	16,77	20 780	38,98	26,76
1800	17,11	22 470	39,95	27,46
1900	17,48	24 200	40,88	28,15
2000	17,86	25 970	41,79	28,81
2100	18,27	27 780	42,67	29,45
2200	18,69	29 620	43,53	30,07
2300	19,14	31 520	44,37	30,67
2400	19,61	33 450	45,20	31,26
2500	20,10	35 440	46,01	31,83
2600	20,60	37 470	46,81	32,39
2700	21,13	39 560	47,59	32,94
2800	21,68	41 700	48,37	33,48
2823	21,81	42 200	48,55	33,60

ные в [149], по абсолютной величине значительно выше значений, приведенных в [63, 150]. Вероятно, их следует признать ошибочными. В значения теплоемкости [150] не введена поправка на наличие в исследуемом препарате небольшого количества UC_2.

Согласно анализам, препарат, использованный в [63], содержал (вес.%): 4,75 C; 0,12 O; 0,05 N; Fe, Cu — следы; U — остальное.

Принятый авторами состав карбида (мол.%): 97,5 UC и 2,5 UC_2. На основании измерений теплоемкости в адиабатическом калориметре авторы [63] рассчитали основные термодинамические параметры UC (табл. 36). При этом в экспериментальные значения теплоемкости вводили поправку на наличие в карбиде 2,5 мол.% UC_2.

Ошибка в приведенных функциях составляет 0,5% в интервале температур от 10 до 100° K. При температуре выше 100° K она не превышает 0,1%.

Энтальпия UC при 600—1450° C методом смешения измерена в [151]. Автор [152] исследовал по этому же методу энтальпию UC при 1300—2500° K. Используя данные этих работ, а также усред-

Таблица 38

Термодинамические свойства U_2C_3 при низких температурах [63]

T, °K	C_p, *кал/моль·град*	$H_T^0 - H_0^0$, *кал/моль*	S_T^0, *кал/моль·град*	Φ_T', *кал/моль·град*
10	0,224	0,563	0,075	0,018
20	1,235	7,397	0,510	0,140
30	3,028	28,17	1,328	0,389
40	5,076	68,59	2,476	0,762
50	7,067	129,4	3,826	1,237
60	8,913	209,5	5,280	1,789
70	10,43	306,2	6,769	2,394
80	11,79	417,5	8,253	3,034
90	12,96	541,4	9,711	3,695
100	14,01	676,4	11,13	4,368
120	15,92	976,3	13,86	5,724
140	17,65	1312	16,45	7,073
150	18,42	1493	17,69	7,740
160	19,16	1681	18,90	8,400
180	20,65	2078	21,24	9,698
200	21,61	2501	23,47	10,96
220	22,56	2943	25,57	12,20
240	23,53	3403	27,58	13,40
250	23,94	3641	28,55	13,98
260	24,25	3881	29,49	14,56
273	24,74	4204	30,70	15,31
280	25,00	4374	31,31	15,69
298	25,69	4874	32,91	16,69
300	25,76	4881	33,07	16,79
320	26,42	5404	34,75	17,86

ненные результаты низкотемпературных измерений [63] и [150], автором [7] рекомендовано уравнение энтальпии (*кал/моль*) UC, описывающее эту характеристику при 298—2823° K

$$H_T^0 - H_{298,15}^0 = 14,315T - 1,5130 \cdot 10^{-4}T^2 + + 3,5038 \cdot 10^{-7}T^3 + 2,0828 \cdot 10^5 T^{-1} - 4,9624 \cdot 10^3. \quad (III.110)$$

Термодинамические параметры UC, табулированные в [7], даны в табл. 37. Результаты работ [63] и [153], в которых адиабатическим методом была исследована теплоемкость U_2C_3 при низких температурах, хорошо согласуются между собой. Мы приведем здесь данные [63], так как располагаем более подробными сведениями о составе изучаемого карбида. Согласно химическому анализу, образец, использованный в [63], содержал (вес.%): 7,22 $C_{общ}$, 0,27 $C_{своб}$,

0,03 O, 0,052 N, Fe, Mg, Cr — следы, U — остальное. Авторами [63] был принят следующий состав препарата (мол.%): 75,3 ± ± 1,5 U_2C_3, 10,6 ± 2,5 UC, 9,9 ± 3 графита, 4,1 ± 1,3 UC_2.

Термодинамические характеристики U_2C_3, рассчитанные в [63] на основании измерения теплоемкости, даны в табл. 38. В экспериментальные значения теплоемкости работы [63] введены поправки на наличие указанных соединений в U_2C_3.

Таблица 39

Термодинамические характеристики $UC_{1,91}$ при низких температурах

T, °K	C_p, *кал/г-форм·град*	$H_T^0 - H_0^0$, *кал/г-форм*	S_T^0, *кал/г-форм·град*	Φ_T', *кал/г-форм·град*
10	0,056	0,133	0,018	0,004
20	0,435	2,367	0,158	0,040
30	1,359	11,10	0,499	0,129
40	2,303	29,40	1,019	0,284
50	3,181	56,91	1,629	0,491
60	3,941	92,63	2,278	0,735
70	4,603	135,4	2,936	1,002
80	5,221	184,5	3,592	1,285
90	5,814	239,7	4,241	1,577
100	6,398	300,8	4,884	1,876
120	7,587	440,5	6,154	2,483
140	8,760	604,1	7,412	3,098
150	9,317	694,5	8,036	3,406
160	9,850	790,3	8,654	3,715
180	10,84	997,4	9,873	4,332
200	11,68	1223	11,06	4,945
220	12,43	1464	12,21	5,554
240	13,07	1719	13,32	6,155
250	13,34	1851	13,86	6,452
260	13,60	1986	14,39	6,747
273	13,91	2167	15,06	7,129
280	14,07	2263	15,41	7,330
298	14,50	2522	16,31	7,848
300	14,54	2549	16,40	7,902
320	15,02	2845	17,35	8,463
330	15,26	2996	17,82	8,739

Теплоемкость UC_2 при низких температурах изучалась в [63, 150, 153]. По изложенным соображениям приводим только результаты работы [63]. Согласно анализам, карбид содержал (вес.%): 8,56 $C_{общ}$, 0,02 $C_{своб}$, 0,012 O, 0,0225 N, следы Fe, Mg, Al, Pb, Cu, U — остальное. Авторами [63] принят следующий состав препарата (мол.%): 95,3 ± 0,5 $UC_{1,91}$, 4,7 ± 0,5 UC.

В экспериментальные данные введена поправка на наличие в карбиде 4,7% UC. Исходя из величин теплоемкости, рассчитаны основные термодинамические параметры $UC_{1,91}$ (табл. 39). Ошибка в величинах в интервале температур 10—100° K составляет 0,5%, а в интервале 100—330° K — 0,15%.

Автор [154] методом смешения исследовал энтальпию дикарбида урана в области 1484—2581° К. Карбид содержал (вес. %): 8,9 $C_{общ}$, 0,13 $C_{своб}$, 90,88 U, что соответствует формульному выражению $UC_{1,93}$. Для тетрагональной модификации $UC_{1,93}$ (температурный

Таблица 40

Термодинамические характеристики $UC_{1,93}$ при высоких температурах [7]

T, °К	C_p, *кал/г-форм · град*	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, *кал/г-форм*	S_T^0, *кал/г-форм · град*	Φ_T'', *кал/г-форм · град*
		α-модификация		
298,15	14,52	0,0	16,33	16,33
300	14,58	26,92	16,42	16,33
400	16,67	1606	20,95	16,93
500	17,55	3323	24,78	18,13
600	18,05	5104	28,02	19,52
700	18,43	6929	30,83	20,94
800	18,82	8791	33,32	22,33
900	19,27	10 690	35,56	23,68
1000	19,81	12 650	37,62	24,97
1100	20,46	14 660	39,54	26,21
1200	21,22	16 740	41,35	27,40
1300	22,11	18 910	43,08	28,54
1400	23,12	21 170	44,76	29,64
1500	24,27	23 540	46,39	30,70
1600	25,55	26 030	48,00	31,73
1700	26,96	28 650	49,59	32,73
1800	28,50	31 420	51,17	33,71
1900	30,18	34 360	52,76	34,67
2000	32,00	37 460	54,35	35,62
2038	32,73	38 690	54,96	35,97
		β-модификация		
2038	29,44	41 260	56,22	35,97
2100	29,44	43 090	57,10	36,58
2200	29,44	46 030	58,47	37,55
2300	29,44	48 980	59,78	38,49
2400	29,44	51 920	61,03	39,40
2500	29,44	54 860	62,23	40,29
2600	29,44	57 810	63,39	41,16
2700	29,44	60 750	64,50	42,00
2800	29,44	63 690	65,57	42,82

интервал 1484—2093° К) полученные в [154] значения энтальпии (*кал/г-форм*) описываются уравнением

$$H_T^0 - H_{310}^0 = 0,2084T + 0,7899 \cdot 10^{-2}T + 5279, \qquad (III.111)$$

а для кубической модификации $UC_{1,93}$ (в интервале 2043—2581° К) рекомендована зависимость:

$$H_T^0 - H_{310}^0 = -2,380T + 0,6867 \cdot 10^{-2}T^2 + 17\,739. \quad (III.112)$$

Теплота α—β-перехода оценена автором [154] в 2,87 *ккал/моль*. Ошибка определения энтальпии ± 2%. Автор [7] преобразовал уравнение энтальпии для α-$UC_{1,93}$ таким образом, чтобы можно было связать его с теплоемкостью при низких температурах и получить $H_T^0 - H_{298,15}^0$. В результате для α-$UC_{1,93}$ в интервале 298—2038° К была рекомендована зависимость (*кал/г-форм*):

$$H_T^0 - H_{298,15}^0 = 22,352T - 4,4730 \cdot 10^{-3}T^2 + $$
$$+ 2,3057 \cdot 10^{-6}T^3 + 5,1379 \cdot 10^5 T^{-1} - 8051,1. \qquad (III.113)$$

Таблица 41

Термодинамические характеристики $PuC_{0,87}$ при высоких температурах

T, °К	C_p, *кал/г-форм · град*	$H_T^0 - H_{298}^0$, *кал/г-форм*	S_T^0, *кал/г-форм · град*	Φ_T'', *кал/г-форм · град*
298	—	0	17,00	17,00
400	11,52	1097	20,16	17,42
500	12,36	2296	22,83	18,24
600	12,87	3559	25,13	19,20
700	13,22	4865	27,15	20,20
800	13,49	6201	28,94	21,19
900	13,71	7562	30,52	22,12
1000	13,90	8943	32,01	23,07
1100	14,07	10 340	33,34	23,94
1200	14,23	11 760	34,57	24,77
1300	14,38	13 190	35,68	25,54
1400	14,51	14 630	36,77	26,32
1500	14,66	16 090	37,77	27,04
1600	14,78	17 560	38,72	27,74
1700	14,92	19 050	39,61	28,40
1800	15,04	20 550	40,47	29,05
1900	15,16	22 060	41,30	29,69

Полученные [154] значения энтальпии (*кал/г-форм*) для β-$UC_{1,93}$ апроксимированы в [7] линейным уравнением для области 2038—2800° К

$$H_T^0 - H_{298,15}^0 = 29,436 \cdot T - 18\,727. \qquad (III.114)$$

С использованием уравнений (III.113) и (III.114), а также результатов исследования теплоемкости $UC_{1,91}$ при низких температурах [63, 150] автор [7] рассчитал основные термодинамические параметры $UC_{1,93}$ (табл. 40). Теплота α—β-перехода, согласно [7], составляет 2,57 *ккал/моль*, что на 0,3 *ккал* ниже величины, предложенной автором [154].

Более интенсивный рост теплоемкости $UC_{1,93}$ выше 1300° К связывается в [7] с образованием в процессе охлаждения из α-UC_2 некоторого количества UC, что должно увеличить количество теплоты.

Система Pu — C. В этой системе обнаружено существование соединений Pu_3C_2, PuC, Pu_2C_3 и устойчивой только при высоких температурах фазы PuC_2.

Энтальпия и теплоемкость исследованы только для PuC с дефектной кубической структурой [155]. Измерения проводили методом смешения. Для приготовления образцов использовали плутоний чистотой 99,93%. Карбид содержал 4,18 вес.% C и соответствовал формуле $PuC_{0,869}$.

Ошибка определения энтальпии составляла 1,75%. Для интервала 400—1300° K получены уравнения энтальпии (*кал/г-форм*) и теплоемкости (*кал/г-форм · град*)

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 13{,}08T + 5{,}718 \cdot 10^{-4}T^2 + 3{,}232 + 10^{-5}T^{-1} - 5035, \qquad (III.115)$$

$$C_p = 13{,}08 + 11{,}44 \cdot 10^{-4}T - 3{,}232 \cdot 10^5 T^{-2}. \qquad (III.116)$$

Автор [7], используя эти уравнения, а также оцененную им величину $S_{298}^0 = 17{,}00$ *кал/г-форм · град*, рассчитал термодинамические параметры $PuC_{0,87}$. Результаты приведены в табл. 41.

ГЛАВА IV

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕПЛОТЫ ДИССОЦИАЦИИ КАРБИДОВ

Система Na — C. Испарение карбида натрия исследовано по методу потока при температурах 873—973° K [156]. Использованный препарат получали пропусканием ацетилена через расплавленный натрий. По данным анализов, карбид имел чистоту около 96%. В качестве газа-носителя брали водород.

Для установления характера испарения карбида натрия при нагреве авторы [156] проводили сбор и анализ конденсата. Как показали химические анализы, при температуре до 970° K в конденсате содержался главным образом натрий. Это позволило заключить, что при нагреве карбид натрия диссоциирует по схеме

$$Na_2C_{2тв} = 2C_{тв} + 2Na_{газ}. \qquad (IV.1)$$

Согласно измерениям при 873, 923 и 973° K, давление пара атомов натрия над системой Na_2C_2 — C составляет $4{,}21 \cdot 10^{-2}$, $1{,}04 \times 10^{-1}$ и $2{,}51 \cdot 10^{-1}$ *атм*, соответственно.

Полученные величины парциального давления пара натрия над системой карбид натрия — углерод по абсолютному значению несколько выше, чем давление чистого натрия [157].

Таким образом можно сделать вывод, что по исследованию испарения карбидов металлов I группы периодической системы элементов нет надежных данных.

Система Ca — C. Состав пара над этой системой не изучен. Предварительное исследование испарения дикарбида кальция чистотой около 90% и содержащего 5,9% CaO и 2,6% $C_{своб}$ при 1361—1487° K выполнено в [158]. Для реакции

$$CaC_{2тв} = 2C_{тв} + Ca_{газ} \qquad (IV.2)$$

найдено уравнение температурной зависимости давления пара кальция (*атм*)

$$\lg P_{Ca} = 2{,}68 - \frac{10\,220}{T}. \qquad (IV.3)$$

Теплота реакции диссоциации (IV.2), вычисленная на основании уравнения (IV.3), составляет 46 ± 1,5 *ккал/моль*.

Подробное исследование испарения дикарбида кальция при 1250—1950° K выполнено в [159] эффузионным методом Кнудсена. Карбид получали взаимодействием кальция (чистота 99,9%,

основные примеси Mg и Al) с графитовой пудрой спектральной чистоты в среде аргона при 1300° K; карбид был желтого цвета и имел состав $CaC_{2,05\pm0,03}$.

В цитируемой работе использовали вольфрамовые и молибденовые испарители с площадью отверстия истечения $1,58 \cdot 10^{-4}$, $4,41 \cdot 10^{-4}$, $8,19 \cdot 10^{-4}$ *см*². Температуру эффузионных ячеек измеряли оптическим микропирометром с точностью $\pm$ 1°. Эффундирующие пары конденсировались на платиновых подложках, охлаждаемых жидким азотом. Количественный и качественный анализы конденсата проводили спектральным методом. Авторы [159] из равенства суммарной потери веса испарителей и количества кальция в конденсате заключили, что при температурах до 1950° K дикарбид кальция диссоциирует по реакции (IV.2). Давление пара кальция над системой CaC_2 — C рассчитывали по формуле Герца — Кнудсена. Полученные данные при площади отверстия истечения $8,19 \times 10^{-4}$ *см*² приведены в табл. 42. В пределах ошибки эксперимента не обнаружено изменения давления пара с изменением диаметра отверстия истечения испарителя. Рассчитанная методом наименьших квадратов температурная зависимость давления пара кальция (*атм*) для четырех серий измерений с различной площадью эффузионного отверстия описывается уравнением

Таблица 42

Давление пара кальция (*атм*) над системой CaC_2 — графит [159]

T, °K	$P_{Ca} \cdot 10^5$	T, °K	$P_{Ca} \cdot 10^4$
1252	0,41	1639	1,94
1470	3,61	1719	5,28
1506	5,70	1792	7,91
1507	5,83	1950	35,73
1628	16,71	1960	34,43

$$\lg P_{Ca} = (2,9 \pm 0,1) - \frac{10\,710 \pm 200}{T}. \qquad \text{(IV.4)}$$

Вычисленная на основании уравнения (IV.4) с учетом данных по энтальпии $CaC_{2тв}$ [113], $Ca_{газ}$ и $C_{граф}$ [21] по второму закону термодинамики стандартная теплота реакции (IV.2) равна $54,3 \pm 1,0$ *ккал/моль*. Эта величина хорошо согласуется со значением, полученным по третьему закону термодинамики, $\Delta H^{\circ}_{298} = 56,7 \pm 0,6$ *ккал/моль*. Соответствие теплот процесса диссоциации, вычисленных по второму и третьему законам термодинамики, говорит о надежности данных работы [159].

Система Sr — C. Состав пара над дикарбидом стронция исследован в области температур 1100—1370° K авторами [160] с использованием времяпролетного масс-спектрометра [161]. Исходный дикарбид получали взаимодействием стронция, содержащего около 1,5% Ba и 200 млн. долей Ca, со спектрально чистым углеродом в стальном (молибденовом) реакторе. По данным анализов, препарат имел состав, соответствующий формульному выражению $SrC_{2,00\pm0,03}$, и периоды кристаллической решетки: $a = 4,121 \pm 0,004$ Å, $c = 6,755 \pm 0,005$ Å. Используя эффузионную ячейку с площадью отверстия истечения $7,9 \cdot 10^{-4}$ *см*² в качестве источника молекулярного пучка, в работе [160] найдено, что газовая фаза над дикарбидом стронция при температуре до 1400° K состоит из атомов стронция. Кроме того, в парах было обнаружено небольшое количество атомарного бария. Таким образом, можно считать, что при указанных температурах дикарбид стронция в вакууме диссоциирует по схеме

$$SrC_{2тв} = 2C_{тв} + Sr_{газ}. \qquad \text{(IV.5)}$$

Калибруя масс-спектрометр путем испарения известного количества стронция и используя испарители с площадью отверстия истечения $1,96 \cdot 10^{-3}$ и $8,18 \cdot 10^{-4}$ *см*², авторы [160] получили температурную зависимость давления пара металла (*атм*) над системой SrC_2—C

$$\lg P_{Sr} = (3,4 \pm 1,5) - \frac{11\,430 \pm 2500}{T}. \qquad \text{(IV.6)}$$

Таблица 43

Давление пара стронция (*атм*) над системой SrC_2 — графит [160]

T, °K	$P^{*} \cdot 10^5$	T°, K	$P^{**} \cdot 10^5$
1202	0,07	1291	0,41
1264	0,25	1334	0,76
1299	0,46	1399	1,76
1361	1,01	1408	2,12
1410	2,79	1462	4,13
1421	2,09	1482	5,31
1460	5,68	1498	6,68
1465	4,11	1529	9,40
1506	7,21		
1507	10,47		

* и ** Площадь отверстия истечения $1,92 \cdot 10^{-3}$ и $8,18 \cdot 10^{-4}$ *см*² соответственно.

Интересно отметить, что при обогащении состава твердой фазы углеродом выше состава, соответствующего выражению $SrC_{2,37}$, авторы [160] при проведении масс-спектрометрического анализа газовой фазы в интервале 1100—1370° K наблюдали некоторое изменение давления пара стронция и соответствующее этому снижение среднего значения теплоты процесса от $57,1 \pm 1$ до 54 ± 1 *ккал/моль*, что свидетельствует, по-видимому, о некотором растворении углерода в SrC_2.

В работе [160] выполнены две серии измерения давления пара стронция над системой дикарбид стронция — углерод обычным методом Кнудсена в области температур 1202—1529° K с использованием испарителей с площадью отверстия истечения $1,92 \cdot 10^{-3}$ и $8,18 \cdot 10^{-4}$ *см*². Методические особенности проведения экспериментов описаны при изложении результатов исследования испарения дикарбида кальция [159]. Авторами [160] не было замечено влияния размеров эффузионного отверстия на величину скорости испарения. Температурная зависимость давления пара стронция (*атм*) над системой дикарбид стронция — углерод, вычисленная методом наименьших квадратов, для обеих серий измерений (табл. 43) описывается уравнением

$$\lg P_{Sr} = (3,7 \pm 1) - \frac{11\,840 \pm 400}{T}. \qquad \text{(IV.7)}$$

Оценка теплоты реакции (IV.5), по второму закону термодинамики, на основании уравнения (IV.7) дает величину $\Delta H^0_{1350^\circ K} = 54,2$ *ккал/моль*. Для приведения этого значения к стандартным условиям авторы [160] из-за отсутствия данных о теплоемкости $SrC_{2тв}$ использовали данные о $H^0_{1500} - H^0_{298}$ CaC_2 и получили величину $\Delta H^0_{298} = 59,3$ *ккал/моль*.

В заключение можно отметить, что если результаты исследования состава пара над дикарбидом стронция работы [160] не вызывают сомнения, то выяснение влияния состава твердой фазы на абсолютное значение давления пара над системой дикарбид стронция — углерод нуждается в дополнительном изучении.

Система Ba — C. Состав пара над дикарбидом бария в области температур 1150—1550° К исследован в работе [160]. Методические особенности проведения экспериментов описаны при рассмотрении данных исследования испарения дикарбида стронция. Исходный дикарбид получали взаимодействием в инертной среде бария, содержащего около 60 млн долей Sr и 200 млн. долей Ca, со спектрально чистым углеродом. Полученный продукт имел состав, описываемый формульным выражением $BaC_{2,00\pm0,03}$, с периодами кристаллической решетки $a = 4,396 \pm 0,004$ Å и $c = 7,109 \pm 0,006$ Å.

Авторы [160] установили, что при температурах до 1550° К единственной газовой компонентой пара над дикарбидом бария являются атомы металла, т. е. при нагреве в вакууме дикарбид диссоциирует по схеме

$$BaC_{2тв} = 2C_{тв} + Ba_{газ}. \qquad (IV.8)$$

Как и в случае с дикарбидом стронция при увеличении содержания углерода в твердой фазе выше состава, соответствующему выражению $BaC_{2,17}$, в цитируемой работе наблюдали понижение относительного давления пара бария над системой и уменьшение теплоты реакции диссоциации от $56,5 \pm 1$ до $51,5 \pm 1$ *ккал/моль*. Это явление может быть обусловлено наличием в твердой фазе свободного углерода, который при использовании относительно больших отверстий истечения может препятствовать переходу атомов бария в газообразное состояние и таким образом смещать равновесие в эффузионной ячейке.

В работе [160] было проведено также измерение давления пара над дикарбидом бария эффузионным методом Кнудсена в области температур 1293—1698° К при использовании испарителей с площадью отверстий истечения $1,96 \cdot 10^{-3}$ и $8,18 \cdot 10^{-4}$ *см*². Установлено, что при составе твердой фазы, близкой к формульному выражению BaC_2, давление пара металла не зависит от размеров отверстия истечения. Если же твердая фаза имеет избыток углерода, то при площади отверстия истечения $1,96 \cdot 10^{-3}$ *см*² давление пара бария понижается. Полученные результаты измерения давления пара приведены в табл. 44.

Вычисленная методом наименьших квадратов температурная зависимость давления пара (*атм*) над дикарбидом бария описывается уравнением

$$\lg P_{Ba} = (3,15 \pm 1,0) - \frac{12\,260 \pm 400}{T}. \qquad (IV.9)$$

Оценка теплоты реакций (IV.8), по второму закону термодинамики, при средней температуре опытов привела к значению $\Delta H^0_{1475^\circ K} = 56,1$ *ккал/моль*. Используя данные [113] по энтальпии $CaC_{2тв}$ и $Ba_{газ}$ и $C_{тв}$ [21], авторы [160] вычислили теплоту диссоциации дикарбида бария, $\Delta H^0_{298} = 61,2$ *ккал/моль*. Отметим, что полученные в [160] абсолютные значения давления пара бария в 5—10 раз меньше величин, которые приводятся в более ранних публикациях [162, 163].

Таблица 44

Давление пара бария (*атм*) над системой BaC_2 — графит [160]

T°, К	$P^{*}_{Ba} \cdot 10^5$	T°, К	$P^{**}_{Ba} \cdot 10^5$
1481	0,74	1543	1,74
1552	1,69	1548	1,49
1585	2,77	1568	2,21
1610	3,30	1622	3,72
1633	4,33	1650	5,16
1681	7,13	1675	7,02

* и ** Площадь отверстия истечения $1,96 \cdot 10^{-3}$ и $8,18 \cdot 10^{-4}$ *см*² соответственно.

В работе [162] исследование испарения дикарбида бария выполнено эффузионным методом Кнудсена в области температур 1355—1671° К с использованием графитовых испарителей. Температуру эффузионных ячеек определяли оптическим пирометром. Ошибка в измерении температуры составляла ±5° К.

Карбид получали при 950° К взаимодействием металлического бария (чистота 99%) с предварительно отожженной в вакууме сажей. Загрузку эффузионной камеры и ее взвешивание производили в среде аргона. Испарившийся во время опытов барий конденсировался на холодных стенках стеклянной вакуумной камеры. Осадок после опыта растворяли в дистиллированной воде. Количество металла определяли титрованием. Рентгеновский анализ состава карбида после опытов показал наличие BaC_2 и графита. В пределах 0,005 Å не наблюдалось изменения периодов кристаллической решетки препарата.

Исследование испарения дикарбида бария в работе [162] выполнено при использовании ячеек с площадями отверстий истечения, равными $7,92 \cdot 10^{-3}$ и $1,13 \cdot 10^{-2}$ *см*². Полученные для отверстия $7,92 \cdot 10^{-3}$ *см*² результаты приведены в табл. 45. Как видно из этой таблицы, давление пара практически не зависит от размеров эффузионного отверстия и можно полагать, что внутри испарителя достигались условия, близкие к равновесию между твердой и газовой фазой.

Обработка данных таблицы методом наименьших квадратов

приводит к температурной зависимости давления пара (*атм*), описываемой уравнением

$$\lg P_{Ba} = 3{,}27 - \frac{10\,660}{T}. \qquad (IV.10)$$

В работе [162] был сделан расчет теплоты процесса диссоциации карбида бария по третьему закону термодинамики. Так как приведенные термодинамические потенциалы для карбида бария неизвестны, то, по данным работы [113], были вычислены эти характеристики для карбида кальция и сделано предположение, что они близки по своим значениям к Φ_T'' карбида бария. Оцененная таким методом стандартная теплота диссоциации карбида бария (IV.8) равна 53,3 ± 0,4 *ккал/моль*.

Таблица 45

Давление пара бария (*атм*) над системой BaC_2 — графит [162]

T, °K	$P_{Ba}\cdot 10^5$	T, °K	$P_{Ba}\cdot 10^5$	T, °K	$P_{Ba}\cdot 10^5$
1355	3,254	1449	6,168	1571 *	29,62
1356	2,616	1486 *	14,37	1578	36,90
1427	6,682	1549	20,90	1588	31,74
1428	5,967	1561	23,12	1671 *	88,42

* Площадь отверстия истечения 1,13·10^{-2} *см*².

Значение теплоты реакции, вычисленное по второму закону термодинамики, соответствует $\Delta H^0_{1513°\,K} = 48{,}8 \pm 4{,}0$ *ккал/моль*. Пересчет к стандартным условиям (в предположении, что теплоемкость BaC_2 изменяется так же, как и CaC_2), дает величину $\Delta H^0_{298} = 54{,}4 \pm 4$ *ккал/моль*, что хорошо согласуется с оценкой по третьему закону термодинамики. Среднее значение стандартной теплоты реакции (IV.8) $\Delta H^0_{298} = 54{,}1 \pm 1$ *ккал/моль*. Результаты работы [162] мы считаем завышенными по давлению пара и заниженными по теплоте реакции диссоциации вследствие наличия в испарителях свободного металла, на что указывают рентгеновские анализы карбида перед опытами.

Исследования испарения дикарбида бария, содержащего (вес.%): 90,4 BaC_2, 5,7 BaO и 3,9 $C_{своб}$ в области температур 1385—1488° K, выполнены методом переноса [163]. Полученная в [163] температурная зависимость давления пара бария (*атм*) выражается уравнением

$$\lg P_{Ba} = 5{,}27 - \frac{14\,680}{T}. \qquad (IV.11)$$

Приведенные данные по исследованию поведения дикарбида бария при высоких температурах показывают, что истинные значения давления пара будут находиться между результатами работ [160] и [163]. Сопоставление теплот процессов испарения дикарбидов кальция, стронция и бария позволяет заключить, что теплота реак-

ции (IV.8) должна быть несколько больше, чем полученная в [160]. Таким образом необходимо дополнительное изучение испарения системы барий — углерод.

Система Be — C. Состав пара над системой бериллий — углерод исследован в [164] в области температур до 1900° K. По данным масс-спектрометрических измерений, при энергии ионизирующих электронов 30 *эв*, состав пара над карбидом бериллия, полученным взаимодействием металла с материалом испарителя (графит высокой чистоты), состоит из атомов бериллия. С точностью 1 : 400 других газообразных молекул не обнаружено. Таким образом, при температурах до 1900° K процесс испарения карбида бериллия можно представить в виде реакции

Таблица 46

Давление пара бериллия (*атм*) над системой Be_2C — графит [165]

T, °K	$P_{Be}\cdot 10.$	T, °K	$P_{Be}\cdot 10^6$	T, °K	$P_{Be}\cdot 10^6$
1430	1,86	1536	2,1	1643	8,5
1434	2,72	1578	2,2	1647	10,8
1442	2,00	1580	3,3	1659	18,3
1446	1,72	1590	3,8	1669	17,9
1515	12,5	1628	8,6	—	—

$$^1/_2\, Be_2C_{тв} = Be_{газ} + {}^1/_2\, C_{тв}. \qquad (IV.12)$$

Подробное исследование испарения карбида бериллия выполнено эффузионным методом Кнудсена в области температур 1430—1669° K в [165]. Исходный карбид получен при 1400° K взаимодействием бериллия с внутренней полостью графитовой эффузионной ячейки. Спектральный анализ обнаружил только следы железа и кремния в карбиде. Автор [165] использовал испарители с площадью отверстия истечения 3,24 · 10^{-2}, 2,7 · 10^{-2} и 8,5 · 10^{-3} *см*². Температуру эффузионных ячеек измеряли оптическим пирометром с точностью ±10°.

Давление пара бериллия над системой Be_2C — графит рассчитано на основании спектрофотометрического определения количества металла в конденсате. Полученные результаты приведены в табл. 46. В работе [165] не было замечено влияния диаметра отверстия истечения на величину давления пара. Температурная зависимость давления пара бериллия (*атм*) описывается уравнением

$$\lg P_{Be} = (7{,}026 \pm 0{,}347) - \frac{19\,720 \pm 537}{T}. \qquad (IV.13)$$

Теплота реакции (IV.12) при средней температуре интервала исследования 1500° K, вычисленная по уравнению Клапейрона —

Клаузиуса, равна 92,2 ± 2,5 *ккал*. Данные работы [165] представляются нам вполне достоверными.

Система В — С. Состав пара над системой бор — углерод и карбид бора — углерод в области температур 1780—2500° К исследован авторами [166, 167] масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионным методом Кнудсена. В работе использовали изготовленные из высокочистого графита испарители с площадью отверстия истечения от $1{,}96 \cdot 10^{-3}$ до $7{,}06 \cdot 10^{-2}$ *см*². При гранич-

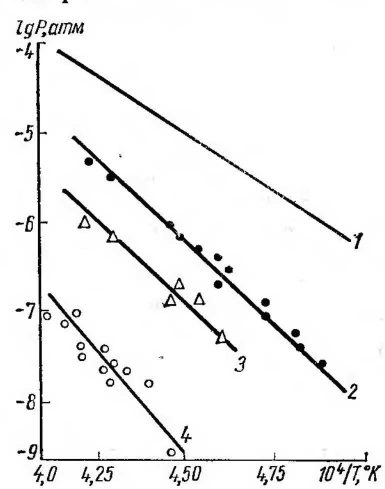


Рис. 28. Парциальные давления пара газообразных компонент над системой бор—углерод:
1 — В; *2* — BC_2; *3* — B_2C; *4* — BC.

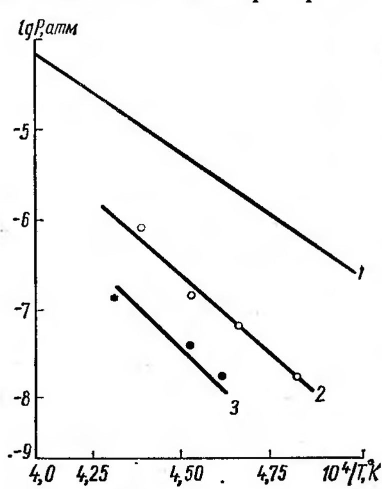


Рис. 29. Парциальные давления пара газообразных компонент над системой карбид бора — углерод:
1 — В; *2* — BC_2; *3* — B_2C.

ных размерах эффузионного отверстия отношение поверхности испарения изучаемого вещества и площади отверстия истечения составляло 150 и 5 соответственно.

Температуру испарителей измеряли оптическим пирометром по отверстию, иммитирующему излучение абсолютно черного тела. Сведений о чистоте использованных в работе объектов исследования авторы [166, 167] не приводят. Выполненные при энергии ионизирующих электронов от 6 до 25 *эв* измерения позволили заключить, что газовая фаза над системами бор — углерод и карбид бора — углерод содержит атомы бора и углерода, молекулы C_2, C_3, BC, B_2C и BC_2. Перечисленные компоненты пара определены по массам, потенциалам появления и изотопному составу.

Калибруя масс-спектрометр путем испарения определенного количества серебра или бора [168], авторы [166, 167] оценили парциальные давления пара указанных выше основных компонентов. Полученные результаты при использовании минимальных отверстий истечения приведены на рис. 28, 29. Из рисунков видно, что соотношение парциальных давлений основных компонентов пара

над системами бор — углерод и карбид бора — углерод практически постоянно, во втором случае получены более низкие абсолютные значения давления пара. Следует также отметить, что в работах [166, 167] наблюдали изменение парциальных давлений пара $BC_{2газ}$ и $B_2C_{газ}$ при изменении размеров отверстия истечения испарителя, что указывает на отличие коэффициентов испарения этих компонентов от единицы.

Используя значения приведенных термодинамических потенциалов аморфного бора [169], графита и газообразного бора [21], карбида бора в твердом состоянии [170] и оценивая эти характери-

Таблица 47

Теплоты диссоциации и атомизации газообразных карбидов бора [166, 167]

Реакция	ΔH_0^0, *ккал/моль*
$BC_{газ} = B_{газ} + C_{тв}$	—63,4 ± 4,1
$B_2C_{газ} = B_{газ} + B_{тв} + C_{тв}$	—39,9 ± 2,4
$B_2C_{газ} = B_{газ} + {}^1/_4B_4C_{тв} + {}^3/_4C_{тв}$	—42,6 ± 2,2
$BC_{2газ} = B_{газ} + 2C_{тв}$	—44,7 ± 1,8
$BC_{газ} = B_{газ} + C_{газ}$	106 ± 7
$B_2C_{газ} = 2B_{газ} + C_{газ}$	254 ± 6
$BC_{2газ} = B_{газ} + 2C_{газ}$	294 ± 6

стики для $BC_{газ}$ и $BC_{2газ}$, авторы [166, 167] вычислили стандартные теплоты диссоциации и атомизации основных молекулярных компонентов пара над системами бор — углерод и карбид бора — углерод (табл. 47).

Нами [171] исследовано испарение карбида B_4C в области температур 2100—2400° К интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена. Исходный карбид получали непосредственно в эффузионных ячейках без отверстий взаимодействием 1 *г* бора (99,5%) с материалом испарителя при 2400° К. В работе использовали диафрагмы с площадью отверстия $3{,}46 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}11 \cdot 10^{-2}$ *см*². Температуру испарителя определяли оптическим микропирометром в углублении ячейки, излучение которого приравнивалось к излучению абсолютно черного тела.

Исходя из результатов работ [166, 167], в которых показано, что над системой карбид бора — углерод при температурах до 2500° К основной газовой составляющей являются атомы бора, мы полагали, что изменение веса испарителей в опытах обусловлено эффузией бора через отверстие истечения, т. е. при нагреве карбид бора диссоциирует по схеме

$$ {}^1/_4B_4C_{тв} = B_{газ} + {}^1/_4C_{тв}. \qquad (IV.14)$$

Полученные результаты определения давления пара бора над системой карбид бора — графит при площади отверстия истечения $1{,}11 \cdot 10^{-2}$ *см*² приведены в табл. 48. Ввиду узкого температурного

интервала исследования теплота реакции (IV.14) была вычислена только по третьему закону термодинамики. Необходимые для этих расчетов значения приведенных термодинамических потенциалов участников реакции (IV.14) взяты из работ [22, 172]. Среднее значение теплоты реакции диссоциации B_4C с учетом суммарной ошибки эксперимента равно 131,5 ± 1,5 *ккал/моль*.

Таблица 48

Давление пара бора (*атм*) над системой карбид бора — графит [171]

T, °К	$P_B \cdot 10^5$	T, °К	$P_B \cdot 10^5$
		2300	3,10
2100	0,11 *	2400	6,34
2100	0,11 *	2400	11,60
2200	0,68 *	2400	7,39
2250	1,79	2400	7,92

* Площадь отверстия истечения $3,46 \cdot 10^{-2}$ *см²*.

Подробное исследование испарения системы карбид бора — углерод дифференциальным вариантом эффузионного метода Кнудсена проведено при температурах 2184—2522° К авторами [173]. В работе использовали карбид бора, полученный взаимодействием бора (99,1%), содержащего 0,4% Fe и 0,3 вес.% С, со спектрально чистым графитом. Температуру испарителей измеряли оптическим пирометром.

В работе [173] использовали графитовые испарители с танталовыми диафрагмами с площадью отверстий истечения $2,141 \cdot 10^{-2}$, $2,285 \cdot 10^{-2}$, $2,307 \cdot 10^{-2}$, $2,312 \cdot 10^{-2}$, $4,49 \cdot 10^{-2}$ и $4,722 \times 10^{-2}$ *см²*. Давление пара бора рассчитывали на основании количества конденсата, собранного на платиновых подложках. Количество конденсата определяли калориметрическим методом. Результаты измерений давления пара приведены в табл. 49. Авторами [173] не было отмечено, в пределах ошибки измерения, заметного влияния размеров отверстия истечения на абсолютное значение давления пара.

Таблица 49

Давление пара бора (*атм*) над системой карбид бора — графит [173]

T, °К	$P_B \cdot 10^6$	T, °К	$P_B \cdot 10^6$	T, °К	$P_B \cdot 10^6$
2184	0,90	2391	16,11	2396	14,10
2236	1,80	2392	14,42	2396	15,29
2261	2,51	2392	15,26	2421	22,02
2283	2,90	2392	14,45	2464	39,18
2308	4,79	2395	14,56	2522	80,55
2376	12,67	—	—	—	—

Вычисленная на основании данных табл. 49 теплота реакции (IV.14) при средней температуре измерений 2300° К равна 146,8 ± ± 1,7 *ккал/моль*. Оценка стандартной теплоты реакции (IV.14), по третьему закону термодинамики, приводит к значению $\Delta H^0_{298} = 138,0 \pm 0,1$ *ккал/моль*.

Исследование испарения системы карбид бора — графит в области температур 2350—2615° К торзионно-эффузионным методом выполнено авторами [174]. В работе использовали карбид с небольшой примесью B_2O_3. Испарение B_4C проводили из графитовых испарителей с различной площадью отверстия истечения. В отличие от работ [167, 168, 171, 173], авторы наблюдали существенное влияние параметров отверстия истечения на измеряемую величину давления пара. Используя уравнение Мотцфельда [48]

$$P_p = P_k (1 + \beta K a), \qquad (IV.15)$$

где P_p и P_k — равновесное и измеренное давление пара; K — коэффициент Клаузинга; a — площадь отверстия истечения; β — константа, характеризующая испаритель. В работе [174] получена температурная зависимость равновесного давления пара бора (*атм*)

$$\lg P_B = 7,506 - \frac{29\,630}{T}. \qquad (IV.16)$$

Вычисленная по третьему закону термодинамики теплота реакции (IV.14) $\Delta H^0_{298} = 138,7 \pm 0,2$ *ккал/моль* удовлетворительно согласуется с величиной 136,9 *ккал/моль*, полученной по второму закону термодинамики, а также данными [173].

В заключение хотелось бы отметить, что если результаты работ [166, 167] бесспорны по составу пара над системой карбид бора — графит, то данные работы [173] следует считать наиболее достоверными по абсолютному значению давления пара над этой системой.

Система Al — С. Состав пара над этой системой при температурах до 2100° К исследован масс-спектрометрическим методом авторами [164]. При энергии ионизирующих электронов 25 *эв* в парах обнаружены атомы алюминия и молекулы Al_2C_2. При температуре 2100° К отношение ионных интенсивностей компонентов пара составляло 1050 : 1. Кроме того были зарегистрированы пики масс, которым можно было приписать формулы Al_2, Al_2C и AlC_2, однако концентрация этих компонентов пара была ничтожна. Принимая для молекулы $Al_2C_{2газ}$ линейную ацетиленоподобную модель, оценивая по приближенным формулам вибрационные частоты и моменты инерции и беря силовые постоянные и длины связи аналогичными другим газообразным соединениям алюминия и углерода, в работе [164] рассчитана стандартная теплота реакции

$$Al_2C_{2газ} = 2Al_{газ} + 2C_{тв}, \qquad (IV.17)$$

которая оказалась равной 33 ± 10 *ккал/моль*.

Подробное исследование испарения системы карбид алюминия — графит проведено в [175, 176]. Авторы [175] выполнили измерения давления пара в области температур 1500—1800° К с использованием обычного интегрального варианта метода Кнудсена и торзионно-эффузионного. Сочетание этих методов, по мнению авторов

цитируемой работы, должно было дать сведения о молекулярном весе пара над системой карбид алюминия — углерод. Однако из-за малой концентрации газообразного карбида результаты опытов по методу Кнудсена, рассчитанные только на атомарный алюминий, в пределах погрешности изменения совпали с результатами измерений по торсионной эффузии. Этот факт приводит к заключению, что при нагреве карбида алюминия преобладает процесс

$$Al_4C_{3тв} = 4Al_{газ} + 3C_{тв}. \qquad (IV.18)$$

Исследование испарения карбида алюминия, полученного взаимодействием алюминия, содержащего около 0,005% примесей главным образом Cu, Fe и Si, с графитовой пудрой внутри графитовых испарителей, проводили методом Кнудсена при площадях отверстий истечения $4,6 \cdot 10^{-2}$, $1,65 \times 10^{-2}$ и $4,77 \cdot 10^{-3}$ *см*². Давление пара рассчитывали на основании изменения веса эффузионных ячеек. Результаты измерений для минимального отверстия истечения, для которого можно ожидать незначительное отклонение от равновесия твердая фаза — пар, приведены в табл. 50.

Таблица 50

Давление пара алюминия (*атм*) над системой карбид алюминия — графит [175]

T, °K	$P_{Al} \cdot 10^6$	T, °K	$P_{Al} \cdot 10^6$
1650	10,1	1681	14,8
1651	11,5	1695	20,2
1664	10,4	—	—

Следует отметить, что при проведении опытов наблюдалось уменьшение скорости эффузии с увеличением времени нагрева. Это явление, по мнению авторов [175], обусловлено наличием свободного углерода, образованного за счет диссоциации карбида алюминия.

Как отмечалось ранее, давление пара алюминия над системой карбид алюминия — углерод для двух из трех серий торсионных измерений совпало с результатами измерения эффузионным методом. Полученная из торсионно-эффузионных измерений температурная зависимость давления пара (*атм*) алюминия описывается уравнением

$$\lg P_{Al} = 6,79 - \frac{19\,500}{T}. \qquad (IV.19)$$

Оцененное по второму закону термодинамики значение теплоты реакции (IV.18) при 1600° К равно 356 *ккал/моль*. Эта величина удовлетворительно согласуется с результатами расчета по третьему закону термодинамики, $\Delta H^0_{1600° К} = 349 \pm 10$ *ккал/моль*. Необходимые для вычислений приведенные термодинамические потенциалы $C_{тв}$ и $Al_{газ}$ взяты из [21], а для $Al_4C_{3тв}$ они были оценены на основании $S^0_{298} = 25$ э. е. [99], $S^0_{600} - S^0_{298} = 26,35$ э. е., $H^0_{600} - H^0_{298} = 11,53$ *кал* [113] и экстраполяции температурной зависимости теплоемкости, рекомендованной в [177].

Авторы [176] исследовали испарение системы карбид алюминия — углерод интегральным вариантом Кнудсена в области температур 1651—1924° К. Использованный препарат, по данным анализов, содержал 1% свободного металла, 1% свободного углерода, 1,3% нитрида и около 2,0% окиси алюминия. Проведенный рентгеновский анализ карбида до и после опытов по исследованию испарения показал, что после опыта содержание свободного углерода в твердой фазе возрастает.

В работе [176] использовали графитовые испарители с площадью отверстия истечения $8,25 \cdot 10^{-3}$ *см*². Как и в [175], авторы цитируемой работы наблюдали уменьшение скорости эффузии с увеличением длительности опыта. Проведенное специальное исследование этого процесса показало, что причина этого явления заключается в образовании свободного углерода на поверхности частиц карбида, который препятствует испарению алюминия. Для получения данных по давлению пара, близких к равновесным, авторы [176] рекомендуют проводить опыты по эффузии так, чтобы количество алюминия, перешедшего в пар, было минимальным. Кроме того, перед каждым опытом необходимо производить тщательное перемешивание порошка карбида в испарителе. Измеренные с учетом этих предосторожностей давления пара алюминия над системой карбид алюминия — углерод приведены в табл. 51. Эти данные примерно на 60% выше по абсолютному значению, чем полученные в [175], и хорошо согласуются с величинами, вычисленными на основании надежных термодинамических данных [23].

Таблица 51

Давление пара алюминия (*атм*) над системой карбид алюминия — графит [176]

T, °K	$P_{Al} \cdot 10^4$	T, °K	$P_{Al} \cdot 10^4$
1651	0,174	1810	2,01
1676	0,261	1835	2,64
1705	0,341	1863	5,02
1730	0,659	1889	6,20
1757	0,850	1924	11,6
1783	1,27	—	—

Расчет стандартной теплоты реакции диссоциации карбида алюминия с использованием термодинамических потенциалов участников реакции (IV.18) из [23] приводит к величине $366 \pm 3,4$ *ккал/моль*, в то время как по второму закону термодинамики найдено значение $\Delta H^0_{298} = 397 \pm 10$ *ккал/моль*. Это расхождение, по мнению авторов [176], обусловлено наличием в исходном образце заметного количества примесей.

Установленное в [176] по третьему закону термодинамики значение теплоты реакции диссоциации карбида алюминия удовлетворительно согласуется со значениями $\Delta H^0_{298} = 93,5 \pm 0,3$ *кал/моль* (III закон) и $\Delta H^0_{298} = 95,5 \pm 1,2$ *ккал/моль* Al (II закон) [178]. Методические особенности выполнения работы [178] и полученные при ее выполнении величины давления пара нам неизвестны.

Нам представляются данные работы [176] по давлению пара более надежными, чем [175]. Для термодинамических расчетов целесообразно использовать значение теплоты диссоциации карбида, вычисленное по третьему закону термодинамики.

Система Ga — C. Состав пара над системой исследован в [164] с использованием графитовой эффузионной ячейки, содержащей галлий. При энергии ионизирующих электронов 15 *эв* в парах были зафиксированы ионы Ga^+, Ga_2^+, $Ga_2C_2^+$ и Ga_2O^+ с отношением интенсивностей ионных токов 60 500 : 32 : 1 : 1, при парциальном давлении пара атомарного галлия $6 \cdot 10^{-3}$ *атм* и 1600° K.

При расчете термодинамических характеристик изучаемой системы авторы [164], принимая для молекулы $Ga_2C_{2газ}$ линейную ацетиленовую модель, по приближенным формулам оценили вибрационные частоты и моменты инерции. Силовые постоянные и длины связи для Ga—C и C—C выбрали по аналогии с газообразными соединениями галлия и углерода [179]. Эти результаты использовали для оценки теплоты реакции образования и энергии диссоциации молекул $Ga_2C_{2газ}$, которые оказались соответственно равными 6 и 196 *ккал/моль*.

Сведения о непосредственном определении давления пара над системой галлий — углерод отсутствуют.

Система Si — C. В выполненных до 1958 г. работах [180—182] было сделано предположение о сложном характере испарения карбида кремния. Авторы [180, 181] исследовали испарение карбида кремния в области температур 2673—2990° K методом измерения температур кипения. Проведенные эксперименты привели к заключению, что пар над системой кремний — карбид состоит из атомов Si и молекул SiC. В [182] получены кристаллы гексагонального SiC осаждением паровой фазы над карбидом кремния, нагретого до 2800—2900° K. Автор [183] отмечает зависимость измеряемого давления пара от размеров отверстия эффузионной ячейки, содержащей карбид кремния, что может свидетельствовать о сложном составе пара над системой.

Подробное исследование состава и парциальных давлений пара над системами карбид кремния — углерод и кремний — карбид кремния выполнено в [184, 185] масс-спектрометрическим методом. Энергия ионизирующих электронов составляла 12—17 *эв*. Разрешающая способность прибора 1/600. При определении парциальных давлений газообразных компонентов пара для калибровки прибора использовали серебро. Температуру испарителей измеряли оптическим пирометром по отверстию, иммитирующему излучение абсолютно черного тела.

В исследовании состава пара над системой карбид кремния — графит использовали графитовые испарители, содержащие кристаллы гексагонального карбида кремния, полученного вакуумной дисцилляцией [182]. Диаметр отверстия эффузионной ячейки составлял 1 *мм*.

При температурах порядка 1800° K в парах над системой обнаружены атомы кремния и молекулы SiC, Si_2C. При более высоких температурах также зафиксированы в газовой фазе атомы углерода и молекулы C_2, C_3, Si_2, Si_3, SiC, Si_2C_2, Si_3C. Парциальные давления наблюдаемых компонентов пара приведены в табл. 52. По мнению авторов цитируемой работы, точность определения давлений пара составляет 100%.

Таблица 52

Парциальные давления компонентов пара (*атм*) над системой карбид кремния — графит [184, 185]

T, °K	$P_{Si} \cdot 10^5$	$P_{SiC} \cdot 10^9$	$P_{SiC_2} \cdot 10^6$	$P_{Si_2} \cdot 10^8$	$P_{Si_2C} \cdot 10^6$	$P_{Si_2C_2} \cdot 10^8$	$P_{Si_3} \cdot 10^9$	$P_{Si_3C} \cdot 10^8$
2149	2,1	—	1,9	3,8	1,4	—	—	—
2168	2,7	—	2,5	4,8	1,9	—	—	—
2181	3,3	2,2	4,2	6,7	2,6	—	—	—
2196	4,1	—	4,4	11,0	3,9	0,9	—	1,5
2230	6,5	—	6,5	16,0	5,1	1,6	3,2	1,8
2247	8,3	6,3	11,0	21,0	8,1	—	—	—
2316	20,0	19,0	31,0	70,0	22,0	7,5	16,0	8,5

Используя данные по парциальным давлениям пара, авторы [184, 185] вычисляли по второму и третьему законам термодинамики теплоты реакций образования компонентов пара системы карбид кремния — графит (табл. 53). Необходимые для расчетов значения приведенных термодинамических потенциалов графита и газообразных Si, C, C_2, C_3 взяты из [21], причем в значения C_2 внесена поправка, равная $R\ln 2$. Термодинамические потенциалы $SiC_{тв}$ оценивали на основании измерений теплоемкости [106], а для Si_2, Si_3 и газообразных молекул карбидов они были рассчитаны по известным или оцененным молекулярным константам.

Таблица 53

Теплоты реакций образования (*ккал/моль*) газообразных компонентов пара в системе карбид кремния — графит [184, 185]

Реакция	Третий закон			Второй закон
	ΔH_0^0	ΔH_{298}^0	ΔH_{2000}^0	ΔH_{2000}^0
$SiC_{тв} = Si_{газ} + C_{графит}$	131±3	125±3	123±3	132±5
$2SiC_{тв} = Si_{2газ} + 2C_{графит}$	185±5	172±5	165±5	174±5
$SiC_{тв} = SiC_{газ}$	197±5	—	—	—
$2SiC_{тв} = Si_2C_{2газ}$	212±5	—	—	—
$2SiC_{тв} = Si_2C_{газ} + C_{графит}$	181±5	168±5	161±5	170±5
$2SiC_{тв} + C_{графит} = SiC_{газ}$	168±5	162±5	157±5	173±5

При исследовании состава пара над системой кремний — карбид кремния в графитовую эффузионную ячейку, предварительно прогретую при 2500° К и наличии кристаллов гексагонального SiC, помещали кремний. Ввиду высокой активности кремния, а также для учета возможной его диффузии через стенки испарителя во всех опытах находили отношение Si_2^+/Si^+. В начальный период, когда в испарителе имелся избыток кремния, было проведено определение парциального давления $Si_{газ}$ и его стандартной теплоты образования. Полученные результаты удовлетворительно согласуются со справочными данными [21].

Таблица 54

Парциальные давления газообразных компонентов пара (*атм*) над системой кремний — карбид кремния [185]

T, °К	p_{Si}	p_{Si_2}	p_{Si_3}	p_{Si_4}	p_{SiC_2}	p_{Si_2C}	p_{Si_3C}
1703	$8,1\cdot10^{-7}$	$8,1\cdot10^{-9}$	$4\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-9}$	—	—	—
1765	$2,1\cdot10^{-6}$	$2,4\cdot10^{-8}$	$8\cdot10^{-9}$	$3,5\cdot10^{-9}$	—	$4,0\cdot10^{-8}$	—
1825	$5,2\cdot10^{-6}$	$6,8\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-8}$	—	$5,0\cdot10^{-8}$	$1,4\cdot10^{-9}$
1890	$1,4\cdot10^{-5}$	$1,9\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-8}$	—	$1,3\cdot10^{-7}$	$9,0\cdot10^{-9}$
1935	$2,3\cdot10^{-5}$	$3,6\cdot10^{-7}$	—	—	$1\cdot10^{-9}$	$3,5\cdot10^{-7}$	—
1960	$3,1\cdot10^{-5}$	$5,1\cdot10^{-7}$	—	—	$1,5\cdot10^{-9}$	$5,0\cdot10^{-7}$	—
2000	$5,0\cdot10^{-5}$	$8,8\cdot10^{-7}$	—	—	—	$1,2\cdot10^{-6}$	—
2100	$1,5\cdot10^{-4}$	$3,0\cdot10^{-6}$	—	—	$3\cdot10^{-8}$	$6,0\cdot10^{-6}$	—
2160	$2,9\cdot10^{-4}$	$6,4\cdot10^{-6}$	—	—	$1,5\cdot10^{-7}$	$1,3\cdot10^{-5}$	—

Кроме атомов Si в парах над системой кремний — карбид кремния были зафиксированы молекулы Si_2, Si_3, Si_4, SiC_2, Si_2C, Si_3C. Вычисленные относительным методом парциальные давления пара наблюдаемых компонентов приведены в табл. 54. Используя эти данные, авторы [185] оценили по аналогии с системой SiC — графит теплоты реакций образования газообразных компонентов пара в системе Si — SiC (табл. 55).

Интересно отметить, что в более поздней работе [167] при исследовании системы бор — углерод — кремний в парах зафиксированы кроме основных компонентов пара систем бор — углерод и кремний — углерод также молекулы BCSi, BSi_2 и BSi. Авторы [167] произвели кроме того уточнение энергии диссоциации основных компонентов пара системы кремний — углерод, которые оказались равными (*ккал/моль*): Si_2 — 74, Si_3 — 175, SiC — 107, Si_2C — 256, SiC_2 — 303.

Измерено давление пара над SiC—C эффузионным методом Кнудсена с использованием помещенных в вакуумную камеру полумикроаналитических весов [186]. Использовали гексагональную и кубическую модификации карбида кремния. Испарение производили из графитовых эффузионных ячеек с площадью отверстий истечения $1,673\cdot10^{-2}$ и $3,251\cdot10^{-2}$ *см*² для гексагональной и $1,126\cdot10^{-2}$ и $2,964\cdot10^{-2}$ *см*² для кубической модификации карбида. Температуру ячеек измеряли оптическим пирометром.

Авторы [186] не обнаружили заметного влияния размеров отверстия истечения на величину давления пара. Располагая сведениями об экспериментальном определении состава пара над системами кремний — карбид кремния и карбид кремния — углерод [184, 185], авторы цитируемой работы все же производили расчет давления пара только на атомы кремния. По их мнению, основанном на не очень убедительных вычислениях, газообразные молекулы карбида кремния наблюдаются в парах в заметных количествах только при температурах выше 2000° К. Полученные в [186] температурные зависимости давления пара (*атм*) кремния над гексагональной и кубической модификацией карбида описываются, соответственно, уравнениями

Таблица 55

Теплоты реакций образования (*ккал/моль*) газообразных компонентов пара в системе карбид кремния — кремний [185]

Реакция	Третий закон			Второй закон	
	ΔH_0^0	ΔH_{298}^0	ΔH_{2000}^0	ΔH_{1570}^0	ΔH_{1900}^0
$Si_{тв,ж} = Si_{газ}$	106±3	107±3	94±3	104±5	92±5
$2Si_{тв,ж} = Si_{2газ}$	136±5	137±5	108±5	—	105±5
$Si_{тв,ж} + SiC_{тв} = Si_2C_{газ}$	156±5	150±5	132±5	135±12	—
$2SiC_{тв} = SiC_{2газ} + Si_{тв,ж}$	194±5	182±5	188±5	—	—

$$\lg P_{Si} = 7,82 - \frac{26\,340}{T}, \quad \text{(IV.20)}$$

$$\lg P_{Si} = 7,87 - \frac{26\,460}{T}. \quad \text{(IV.21)}$$

Исследование испарения систем карбид кремния — графит и кремний — графит в области температур 2117—2171° К выполнено в [187] эффузионным методом Кнудсена. Исходный карбид кремния получали синтезом из элементов в обезгаженной эффузионной ячейке. По данным спектрального анализа, кремний содержал (вес.%): 0,02 B, 0,01 Ca, 0,01 Al. Использованный графит был спектрально чистым. Рентгеновский анализ показал, что исходные образцы карбида кремния соответствуют кубической модификации.

Испарение препарата производили из графитовых эффузионных ячеек с площадью отверстия истечения $9,35\cdot10^{-3}$ *см*², $3,14\cdot10^{-2}$ и $3,17\cdot10^{-2}$ *см*². Температуру испарителей определяли оптическим пирометром. Авторы [187] в предварительных опытах обнаружили зависимость общей скорости испарения от длительности

нагрева при постоянной температуре. Оказалось, что этот эффект обусловлен образованием при диссоциации карбида кремния мелкодисперсного графита на зернах карбида. Перемешивание карбида внутри испарителя снижает этот эффект.

Давление пара рассчитывали на основании изменения веса эффузионных ячеек до и после нагрева при постоянной температуре. При этом учитывалось наличие в парах над изучаемой системой сложных молекул [184, 185]. Полученные данные приведены в табл. 56. Авторы цитируемой работы [187] показали, что при испарении карбида кремния из эффузионных ячеек с различными размерами отверстий истечения практически всегда удается достигнуть условий равновесия между твердой и газовой фазами. Вычисленная на основании данных по давлению пара (табл. 56) стандартная теплота процесса

$$SiC_{тв} = C_{граф} + Si_{газ} \qquad (IV.22)$$

с использованием термодинамических характеристик карбида кремния [106], углерода и кремния [21] оказалась равной 126 ± 3 *ккал/моль*.

Таблица 56

Давление пара (*атм*) кремния над системой карбид кремния — графит [187]

T, °K	Площадь отверстия истечения, $a \cdot 10^3$, *см²*	$P_{Si} \cdot 10^8$
2117	3,17	7,09
2118	3,17	9,98
2122	3,14	9,17
2124	0,935	11,6
2124	0,935	12,3
2166	3,14	28,3
2170	3,14	18,2
2171	0,935	24,1

Как отмечалось в [188], исследование испарения α-SiC методом резонансного поглощения выполнено в работе [189]. Количественные данные по давлению пара в этой работе отсутствуют.

Подробный термодинамический анализ процесса испарения системы кремний — углерод проведен в работах [190, 191]. Приняв для расчетов значения термодинамических характеристик основных компонентов пара над системой кремний — углерод [22], а также значение $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (α-SiC) = —15,6 *ккал/моль* и скорректировав с учетом этой величины данные [22] для теплот образования $Si_2C_{газ}$, $SiC_{2газ}$ и $SiC_{газ}$, авторы [190] рассмотрели степень протекания процессов

$$SiC_{гекс} = Si_{газ} + C_{граф}, \qquad (IV.23)$$

$$SiC_{гекс} = {}^1/_2 Si_2C_{газ} + {}^1/_2 C_{граф}, \qquad (IV.24)$$

$$SiC_{гекс} = {}^1/_2 SiC_{2\,газ} + {}^1/_2 Si_{газ,\,жидк}, \qquad (IV.25)$$

$$SiC_{гекс} = SiC_{газ}. \qquad (IV.26)$$

Оказалось, что до 2540° K степень протекания реакций (IV.24, IV.25) незначительна, а давление пара над системой определяется давлением пара атомов кремния. При температуре 2540° K и выше следует ожидать резкое увеличение в парах концентрации молекул SiC. При 2540° K степень протекания указанных реакций достигает максимума и в дальнейшем остается практически постоянной. Степень протекания реакции (IV.23) в этой области обратна реакции (IV.26). При 3150° K по данным [190], карбид кремния в конденсированной фазе не существует.

Автором [191] на основании принятых в [22] термодинамических характеристик для карбида кремния и участников возможных реакций диссоциации или сублимации этого соединения рассчитаны парциальные давления пара, получено качественное соответствие с масс-спектрометрическими исследованиями состава

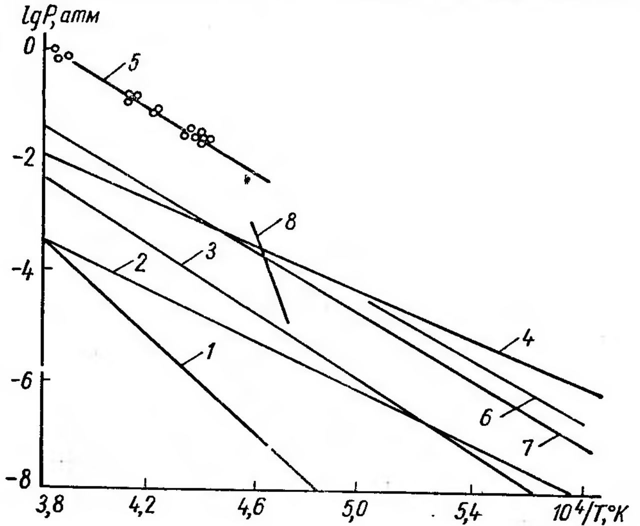


Рис. 30. Парциальное и общее давление пара над системой карбид кремния — углерод:

1 — SiC_2 [184, 185]; *2* — Si_2C [184, 185]; *3* — Si_2; [184, 185]; *4* — Si [184, 185]; *5* — $P_{общ}$ [180, 181]; *6* — $P_{общ}$ [186]; *7* — $P_{общ}$ [191]; *8* — Si [187].

пара [184, 185]. Температурная зависимость суммарного давления пара (*атм*) над карбидом кремния по [191] описывается уравнением

$$\lg P_{\Sigma} = 7{,}78 - \frac{27\,400}{T}. \qquad (IV.27)$$

Для сравнения на рис. 30 приведены давления пара основных составляющих газовой фазы системы кремний — углерод, по данным рассмотренных работ.

Система Ge — C. Впервые сведения о существовании газообразных карбидных молекул Ge_2C были приведены в [192]. Подробное исследование состава пара над системой германий — углерод выполнено авторами [193] масс-спектрометрическим методом. В работе использовались графитовые эффузионные ячейки, содержащие германий высокой чистоты. При диаметре отверстия истечения 1 *мм* отношение площади эффузионного отверстия к поверхности испарения препарата составляло 0,01.

Выполненные измерения в области температур 1765—1900° K показали, что при энергии ионизирующих электронов 12—15 *эв* и разрешающей способности масс-спектрометра 1/600 в газовой фазе над системой германий — углерод, кроме ионов Ge^+ — Ge_7^+, как это имеет место над чистым германием [194], содержатся также Ge_2C^+, GeC^+, GeC_2^+, Ge_3C^+. Используя для калибровки шкалы энергий электронов ртуть и германий, были определены потенциалы появления всех наблюдаемых компонентов газовой фазы.

Таблица 57

Парциальные давления пара газообразных компонентов в системе германий — углерод при 1860° K [193]

Компоненты пара	*P, атм*	Компоненты пара	*P, атм*
Ge	$1{,}6\cdot10^{-4}$	Ge_6	$2{,}6\cdot10^{-8}$
Ge_2	$4{,}0\cdot10^{-6}$	GeC	$5{,}7\cdot10^{-9}$
Ge_3	$1{,}4\cdot10^{-6}$	GeC_2	$3{,}7\cdot10^{-8}$
Ge_4	$5{,}8\cdot10^{-7}$	Ge_2C	$7{,}3\cdot10^{-7}$
Ge_5	$3{,}7\cdot10^{-8}$	Ge_3C	$3{,}7\cdot10^{-8}$

Парциальные давления пара над изучаемой системой (табл. 57) рассчитывали при использовании в качестве реперной точки данных о давлении пара германия [195]. Давление пара над системой германий — углерод в основном определяется парциальным давлением пара атомарного германия.

На основании парциальных давлений пара газообразных компонентов авторы [193] рассчитали теплоты реакций диссоциации молекул по третьему закону термодинамики. Необходимые для этих вычислений значения приведенных потенциалов германия взяты из [21], а для карбидных молекул эти величины были оценены аналогично системе кремний — углерод [184, 185]. Полученные данные приведены в табл. 58. Расчет теплоты диссоциации $Ge_2C_{газ}$ по второму закону термодинамики, дал значение $\Delta H_T^0 = 161 \pm \pm 5$ *ккал/моль*, которое находится в удовлетворительном соответствии с величиной, приведенной в табл. 58, что указывает на надежность количественных результатов работы [193].

Таблица 58

Теплоты газовых реакций в системе германий — углерод [193]

Реакция в газовой фазе	ΔH_0^0, *ккал/моль*
$GeC = Ge + C$	109 ± 5
$GeC_2 = Ce + C_2$	146 ± 5
$GeC_2 = GeC + C$	175 ± 5
$Ge_2C = Ge + C$	155 ± 5
$Ge_2C = GeC + Ge$	110 ± 5
$Ge_3C = Ge_3 + C$	148 ± 5
$Ge_3C = Ge_2C + Ge$	84 ± 5
$Ge_3C = GeC + Ge_2$	128 ± 5

В заключение отметим, что при масс-спектрометрическом исследовании состава пара систем германий — кремний — углерод и германий — карбид кремния авторами [193], кроме компонентов

пара, наблюдаемых над системой германий — углерод, были надежно идентифицированы газообразные молекулы GeSi, Ge_2Si, Ge_3Si, GeSiC и Ge_2SiC.

Выполненная в [196] оценка энергии связи Ge—C при использовании стандартных теплот образования газообразных C, H, Ge и энергий связи C—C и C—H [197] привела к значению $54{,}8 \pm \pm 2$ *ккал/моль*.

Система Sc — C. Исследование состава пара над системой скандий — углерод при 2165—2328° K проведено в [198] с применением масс-спектрометра. Авторы цитируемой работы использовали графитовую ячейку, в которой находились скандий и обезгаженная графитовая, спектральной чистоты, пудра.

В указанной области температур в газовой фазе зафиксированы ионы Sc^+, ScC_2^+ и ScC_4^+.

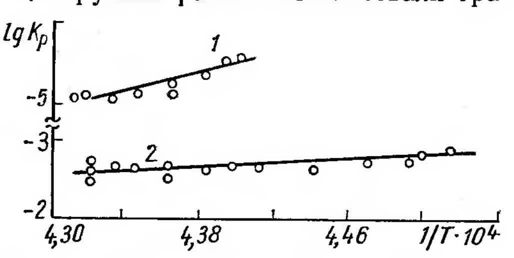


Рис. 31. Температурная зависимость констант равновесия газовых реакций в системе скандий — углерод:
1 — реакция (IV.29); *2* — реакция (IV.28).

Калибруя шкалу энергий ионизирующих электронов по скандию, в [198] оценили потенциал появления ScC_2^+, равный $7{,}7 \pm 0{,}2$ *эв*. Определить потенциал появления тетракарбида не удалось.

Авторы [198] исследовали температурные зависимости констант равновесия двух независимых от давления реакций

$$Sc_{газ} + 2C_{граф} = ScC_{2газ}, \qquad (IV.28)$$

$$Sc_{газ} + 4C_{граф} = ScC_{4газ} \qquad (IV.29)$$

в области температур 2165—2328 и 2267—2328° K, соответственно. На основании полученных результатов (рис. 31) и при использовании приведенных термодинамических потенциалов для $ScC_{газ}$ [199] и $C_{граф}$ [24], а также оценивая методами статистической физики эти характеристики для газообразных молекул карбида в предположении для ScC_2 — линейной асимметричной, а для ScC_4 — линейной симметричной структуры, авторы вычислили, по третьему закону термодинамики, теплоты реакций (IV.28, IV.29), которые оказались соответственно равными $63{,}1 \pm 4{,}9$ и $105{,}4 \pm \pm 5$ *ккал/моль*. Эти величины в общем удовлетворительно согласуются с значениями, $\Delta H_{2269}^0 = 63{,}2 \pm 2{,}3$ и $\Delta H_{2298}^0 = 120{,}4 \pm \pm 21$ *ккал/моль*, соответственно, которые были определены по второму закону термодинамики.

Полагая, что теплоты реакций (IV.28, IV.29), полученные по третьему закону термодинамики более надежны, авторы [198] на их основании вычислили энергии диссоциации — D_0^0 $ScC_2 = 134{,}9 \pm \pm 5$, D_0^0 $ScC_4 = 290{,}7 \pm 5{,}3$ *ккал/моль* и энергии атомизации

$\Delta H^0_{\Omega,0}\, ScC_2 = 275,9 \pm 5$, $\Delta H^0_{\Omega,0} ScC_4 = 572,5 \pm 5$ *ккал/моль*. Необходимые для этих расчетов термодинамические характеристики $C_{2газ}$ и $C_{газ}$ взяты из [24]. Следует отметить, что установленное в [198] значение энергии атомизации ScC_2 удовлетворительно согласуется с данными ранее выполненной работы [200].

Система Y — C. Исследование испарения системы иттрий — углерод выполнено авторами [201] масс-спектрометрическим методом в области температур 2075—2340° К. Используемый карбид иттрия получали синтезом из графитовой пудры и кусочков металла, взятых в соотношении 2 : 1, в эффузионных ячейках. По данным анализов, исходный металл имел чистоту 99,9% при основной примеси около 0,1 вес.% диспрозия.

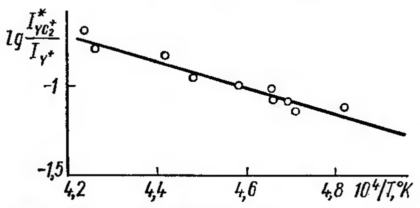


Рис. 32. Температурная зависимость отношения ионных токов компонентов пара над системой иттрий — углерод.

Испарение карбида иттрия производили из графитовых испарителей с диаметром отверстия истечения 1 *мм*. Температуру эффузионных ячеек измеряли тщательно проверенным оптическим пирометром.

При расшифровке масс-спектров газовой фазы над системой иттрий — углерод, полученных при энергии ионизирующих электронов 17—75 *эв*, обнаружены пики масс, соответствующие Y^+, YC^+ и YC_2^+. При использовании серебра для калибровки шкалы энергии электронов, определенные в [201] потенциалы появления указанных ионов, оказались равными 6,4 ± 0,3 *эв*, 13,4 ± 0,5 и 6,8 ± 0,3 *эв*. Так как различие в потенциалах появления ионов YC^+ и YC_2^+ оказалось примерно равным энергии диссоциации молекулы C_2, то авторы [201] пришли к заключению, что YC^+ образуется за счет разрыва связи C—C в молекуле YC_2^+.

Таким образом можно заключить, что при температурах до 2350° К газовая фаза над системой иттрий — углерод состоит из атомов металла и молекул YC_2. Измеренная при 17 *эв* температурная зависимость отношения ионных токов компонентов пара над изучаемой системой приведена на рис. 32. Используя давление пара серебра как реперную точку, авторы [201] вычислили парциальные давления пара над системой иттрий — углерод (табл. 59). Как можно видеть из таблицы, давление пара металла примерно на порядок выше, чем дикарбида.

На основании парциальных давлений (табл. 59) для реакции

$$Y_{газ} + 2C_{граф} = YC_{2газ} \qquad (IV.30)$$

в [201] были вычислены стандартные теплоты по второму и третьему законам термодинамики. Необходимые для этого значения термодинамических характеристик $Y_{газ}$ и $C_{граф}$ взяты соответственно из [21, 23], а для YC_2 приведенные термодинамические потенциалы

были оценены в предположении для этой молекулы линейной асимметричной структуры. Расчеты привели к хорошо согласующимся значениям: $\Delta H^0_0 = 41 \pm 3$ (третий закон) и $\Delta H^0_0 = 42 \pm 4$ *ккал/моль* (второй закон). Используя термодинамические характеристики $C_{газ}$ и $C_{2газ}$ из работы [23], авторы [201] на основании значений теплоты реакции (IV.30) оценили энергию диссоциации и теплоту атомизации YC_2, которые оказались соответственно равными 156 ± ± 5 и 298 ± 3 *ккал/моль*.

Для процесса

$$YC_{2тв} = 2C_{граф} + Y_{газ} \qquad (IV.31)$$

в [201] с учетом рекомендаций [202] и данных табл. 59, по третьему закону термодинамики, было вычислено значение $\Delta H^0_{298} = 125 \pm$ ± 4 *ккал/моль*.

Таблица 59

Парциальные давления пара (*атм*) над системой иттрий — углерод [201]

T, °K	p_Y	p_{YC_2}	T, °K	p_Y	p_{YC_2}
2075	$4,0\cdot10^{-8}$	$2,3\cdot10^{-9}$	2188	$1,6\cdot10^{-7}$	$1,4\cdot10^{-8}$
2119	$7,4\cdot10^{-8}$	$5,0\cdot10^{-9}$	2227	$2,6\cdot10^{-7}$	$2,6\cdot10^{-8}$
2124	$8,3\cdot10^{-8}$	$5,8\cdot10^{-9}$	2268	$4,4\cdot10^{-7}$	$5,5\cdot10^{-8}$
2142	$1,1\cdot10^{-7}$	$8,0\cdot10^{-9}$	2327	$6,2\cdot10^{-7}$	$1,0\cdot10^{-7}$
2148	$1,1\cdot10^{-7}$	$8,3\cdot10^{-9}$	2340	$7,4\cdot10^{-7}$	$1,3\cdot10^{-7}$
2184	$1,7\cdot10^{-7}$	$1,5\cdot10^{-8}$	—	—	—

В более поздней работе [203] при исследовании испарения системы дикарбид иттрия — углерод при 2270—2550° К получены результаты, в основном, аналогичные данным [201].

Авторы [203] использовали двухфокусный масс-спектрометр с разрешающей способностью 1800. Дикарбид синтезировали из элементов. По данным спектрального анализа, исходный углерод содержал следы Al, Si, Mg и Fe, а в иттрие (чистота 99,9%) имелись примеси Si, Mg, V, Fe, Cu и Zr.

Испарение дикарбида проводили из вольфрамовых испарителей, футерованных графитом, с диаметром отверстия истечения $7,6 \times$ $\times 10^{-2}$ *см*. При температурах выше 2380° К и энергии ионизирующих электронов 20 *эв* в газовой фазе над карбидом, кроме примесных ионов, были зафиксированы Y, YC^+, YC_2^+ и YC_4^+. Проведенное определение потенциалов появления ионов основных компонентов пара над изучаемой системой привело к значениям, аналогичным [201]. Потенциал появления YC_4^+ составляет 6,8 *эв*. Факт установления $YC_{4газ}$ в парах, в отличие от данных [201], видимо, обусловлен более высокой разрешающей способностью прибора, использованного в [203], а также тем, что в этой работе измерения проводили при более высоких температурах.

Используя для калибровки масс-спектрометра в качестве реперной точки давление пара золота, авторами [203] получены температурные зависимости парциальных давлений (*атм*) основных компонентов над изучаемой системой

$$\lg P_{Y} = (4{,}44 \pm 0{,}35) - \frac{24\,230 \pm 850}{T}, \qquad (IV.32)$$

$$\lg P_{YC_2} = (6{,}94 \pm 0{,}28) - \frac{32\,860 \pm 690}{T}, \qquad (IV.33)$$

$$\lg P_{YC_4} = (9{,}71 \pm 0{,}96) - \frac{4456 \pm 2380}{T}. \qquad (IV.34)$$

По абсолютному значению установленные парциальные давления пара Y и YC_2 близки к данным [201].

На основании оцененных авторами [201] термодинамических характеристик газообразного YC_2 и аналогичных расчетов для YC_4 в предположении линейной симметричной структуры в [203] при использовании значений приведенных термодинамических потенциалов $Y_{газ}$ [199] и $C_{граф}$ [24] вычислены, по второму и третьему законам термодинамики, теплоты реакций (IV.30, IV.31) и

$$YC_{газ} + 4C_{граф} = YC_{4газ}, \qquad (IV.35)$$

$$YC_{2\,тв} = YC_{2\,газ}, \qquad (IV.36)$$

$$YC_{2\,тв} + 2C_{граф} = YC_{4\,газ}. \qquad (IV.37)$$

Оценка по третьему закону дала значения: $\Delta H_0^0 = 45{,}5 \pm 4{,}1$, $\Delta H_{298}^0 = 123{,}3 \pm 4{,}2$, $\Delta H_0^0 = 90{,}1 \pm 4{,}2$, $\Delta H_{298}^0 = 169{,}1 \pm 4{,}2$ и $\Delta H_{298}^0 = 214{,}5 \pm 4{,}3$ *ккал/моль* соответственно. Полученные величины привели авторов [203] к значениям энергий диссоциации и теплот атомизации — $YC_{2газ}$: $D_0^0 = 151{,}4 \pm 4{,}5$ и $\Delta H_{\Omega,0}^0 = 293{,}5 \pm 4{,}1$ *ккал/моль*; $YC_{4газ}$: $D_0^0 = 303{,}6 \pm 5$ и $\Delta H_{\Omega,0}^0 = 587{,}8 \pm 4{,}3$ *ккал/моль*. Некоторое расхождение в значениях D_0^0 (YC_2) и ΔH_{298}^0 реакции (IV.31) между данными работ [201] и [203] обусловлено в основном различием в величинах, использованных при расчетах приведенных термодинамических потенциалов участников рассматриваемых реакцией.

Система Ti — C. Карбид титана — типичный представитель металлоподобных карбидов, так называемых фаз внедрения. Основные закономерности, наблюдаемые при его испарении, могут, по-видимому, быть перенесены и на другие металлоподобные карбиды.

Состав пара над карбидом титана при 2500° K исследован в [164] масс-спектрометрическим методом. Испарение проводили из графитовой эффузионной камеры. Препарат получали взаимодействием металлического титана с графитом испарителя. По данным [164], карбид титана при испарении диссоциирует на газообразный атомарный титан и углерод. Отношение интенсивностей ионов Ti^+, C^+ и C_3^+, соответственно равно 20 : 1 : 2 при температуре 2500° K

и давлении пара титана $8{,}6 \cdot 10^{-7}$ *атм*. Тщательная идентификация ионов массы 60, соответствующая газообразному TiC, показала, что этот пик обусловлен примесями, а не газообразным карбидом титана.

В более поздней работе [204] проведено масс-спектрометрическое исследование состава пара над системой карбид титана — углерод в области температур 2200—2500° K. Испарение карбида титана проводили из танталового испарителя с графитовым вкладышем при отношении площади отверстия истечения к поверхности испарения препарата, близком к 1/400. В масс-спектрах зарегистрированы ионы Ti^+, C_2^+ и C_3^+. Ион C^+ не регистрировался из-за большого фона. Как и в работе [164], авторами [204] не обнаружено ионов, отвечающих молекулам карбида. Из температурной зависимости ионного тока Ti^+ получена теплота сублимации титана из системы карбид титана — углерод, равная $155{,}9 \pm 7{,}8$ *ккал/моль* при парциальном давлении титана $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ *атм* при 2500° K.

Если с количественной точки зрения результаты работ [164, 204] нуждаются в уточнении, то качественные результаты в составе пара при температурах до 2500° K не вызывают сомнений. Таким образом, при избытке свободного углерода в системе (графитовая эффузионная камера) давление паров углерода при фиксированной температуре постоянно и реакцию диссоциации карбида титана при 2500° K можно рассматривать как

$$TiC_{тв} = Ti_{газ} + C_{граф}. \qquad (IV.38)$$

Исследование состава пара над системой титан — углерод при более высоких температурах выполнено масс-спектрометрическим методом авторами [205]. В работе использовали карбид титана, полученный синтезом из элементов высокой чистоты. Испарение препарата проводили из графитовой эффузионной ячейки.

По данным масс-спектров, снятых при энергии ионизирующих электронов 20 *эв*, в газовой фазе над изучаемой системой при 2518—2790° K зарегистрированы ионы Ti^+, TiC_2^+, TiC_4^+ и C_3^+. Калибруя шкалу энергий ионизирующих электронов по ртути, авторы [205] определили потенциалы появления основных компонентов пара: 6,82, $8{,}7 \pm 0{,}5$, $9 \pm 1{,}0$ и $12{,}1 \pm 0{,}3$ соответственно.

Оценка парциальных давлений пара (*атм*) над системой титан — углерод на основании измерений ионных токов привела к температурным зависимостям

$$\lg P_{Ti} = 6{,}27 \pm 0{,}28 - \frac{28\,950 \pm 740}{T}, \qquad (IV.39)$$

$$\lg P_{TiC_2} = 8{,}76 \pm 0{,}39 - \frac{41\,620 \pm 1040}{T}, \qquad (IV.40)$$

$$\lg P_{TiC_4} = 10{,}04 \pm 0{,}96 - \frac{50\,380 \pm 2590}{T}, \qquad (IV.41)$$

Оценивая методами статистической физики термодинамические характеристики газообразных карбидных молекул и используя полученные парциальные давления пара основных его компонентов совместно с данными работы [24] по термодинамическим свойствам элементов, авторы [205] для реакций

$$Ti_{газ} + 2C_{граф} = TiC_{2газ}, \quad (IV.42)$$

$$TiC_{2газ} + 2C_{граф} = TiC_{4газ}, \quad (IV.43)$$

$$Ti_{газ} + 4C_{граф} = TiC_{4газ}, \quad (IV.44)$$

$$Ti_{газ} + TiC_{4газ} = 2TiC_{2газ} \quad (IV.45)$$

вычислили теплоты по второму и третьему законам термодинамики: II закон — 63,1 ± 3,9, 44,6 ± 7,5, 110,4 ± 11,6, 21,4 ± ± 7,2 *ккал/моль*; III закон — 61,3 ± 4,6, 42,5 ± 4,7, 103,9 ± ± 4,7, 18,8 ± 4,7 *ккал/моль*. Оценка энергий диссоциации и теплот атомизации карбидных молекул привела к значениям: TiC_2: $D_0^0 = 135{,}7 \pm \pm 5$ и $\Delta H^0_{\Omega,0} = 277{,}6 \pm \pm 4{,}5$ *ккал/моль*; TiC_4: $D_0^0 = = 574 \pm 4{,}8$ и $\Delta H^0_{\Omega,0} = 290 \pm \pm 5{,}5$ *ккал/моль*.

Таблица 60

Давление пара (*атм*) титана над системой карбид титана — графит [206]

T, °K	$P_{Ti} \cdot 10^6$	T, °K	$P_{Ti} \cdot 10^6$
2383	3,9	2519	26,4 *
2435	10,6	2519	31,4 **
2435	6,8	2519	29,9 ***
2467	14,7	2541	32,0
2488	21,7	2593	65,3

*, ** и *** Площадь эффузионного отверстия 0,5 *мм*²; 0,29 *мм*² и 0,215 *мм*² соответственно.

Подробное исследование испарения системы титан — углерод эффузионным методом Кнудсена в области температур 2383—2593° K выполнено в [206]. Исходный карбид титана получали нагреванием 5 *г* иодидного титана при 2000° K в графитовой эффузионной камере без отверстия. Разогрев ячеек осуществляли индукционной печью. Температуру измеряли оптическим пирометром с точностью ± 10°. Как показали химический и рентгеновский анализы, в этих условиях титан, реагируя с графитом, полностью превращается в карбид стехиометрического состава.

Давление пара над изучаемой системой рассчитывали на основании изменения веса испарителей после нагрева при постоянной температуре с учетом поправок на испарение углерода с наружной поверхности испарителей и эффузии металла через поры эффузионной ячейки. Выполненные измерения при использовании испарителей с площадью отверстий истечения до 0,7 *мм*² показали, что равновесие между твердой и газовой фазой для изучаемой системы достигается только при площади эффузионного отверстия менее 0,502 *мм*².

Так как химический и рентгеновский анализы карбида титана после опытов показали, что состав твердой фазы не изменяется, авторы [206] заключили, что испарение изучаемого препарата происходит в соответствии с реакцией (IV.38). Результаты определения давления пара при площади отверстия истечения 0,502 *мм*² приведены в табл. 60.

Температурная зависимость давления пара титана (*атм*) над системой карбид титана — углерод, по данным [206], описывается уравнением

$$\lg P_{Ti} = 7{,}65 - \frac{30\,830}{T}. \quad (IV.46)$$

Используя значения P_{Ti}, а также приведенные термодинамические потенциалы участников реакции диссоциации карбида титана [21, 207], авторы [206], по третьему закону термодинамики, вычислили стандартную теплоту реакции (IV.38), которая оказалась равной 144,8 *ккал/моль*. По нашему мнению, данные по давлению пара, полученные в цитируемой работе, следует считать завышенными, особенно при высоких температурах, так как при последних становится ощутимым испарение углерода через эффузионное отверстие. Как известно [25], коэффициент испарения углерода очень мал. Поэтому уменьшение веса при нагреве графитовой камеры с эффузионным отверстием должно быть больше, чем уменьшение веса при нагреве такой камеры без отверстия. Так как в [206] скорость испарения чистого графита через эффузионное отверстие не учитывалась, то данные по давлению диссоциации титана над его карбидом нуждаются в уточнении.

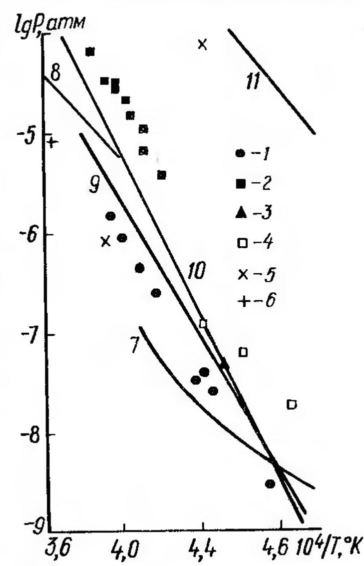


Рис. 33. Парциальные давления пара титана над системой карбид титана — углерод:

1 — [211]; *2* — [206]; *3* — [164]; *4* — [213]; *5* — [209]; *6* — [210]; *7* — [208]; *8* — [205]; *9* — система TiC — C [7]; *10* — давление пара углерода [25]; *11* — давление пара титана [25].

Исследованию испарения карбида титана в вакууме посвящена работа [208]. Цель ее — установление скорости испарения тугоплавких веществ в вакууме в реальных эксплуатационных условиях. Опыты проводили методом Ленгмюра. Авторы [208] использовали горячепрессованные образцы карбида, изготовленные в форме кубиков, которые подвешивались на вольфрамовой нити к чашке весов, помещенных в вакуумную камеру. Нагрев образцов проводили электронной бомбардировкой, а температуру измеряли оптическим пирометром с точностью ±5°.

Результаты измерения давления пара, полученные в [208], приведены на рис. 33. Авторы полагают, что карбид титана до 2300° K не испаряется. Изменение веса образцов в этих условиях, по их

мнению, обусловлено образованием CO из карбида из-за наличия остаточных газов в камере. И только при температурах выше 2300° K испаряется собственно карбид титана.

В [208] не приводятся данные результатов определения давления пара, не указан состав карбида титана, что в значительной степени затрудняет сравнение данных этой работы с другими исследованиями.

Исследованию давления пара над карбидом титана посвящены работы [209, 210]. Автор [209] методом резонансного поглощения определил парциальное давление пара титана над системой карбид титана — углерод при 2220° K. В [210] приведены результаты исследования карбида титана методом Ленгмюра. Мы не располагаем сведениями о подробностях, касающихся составов использованных материалов и особенностей методического характера работ [209, 210]. Данные по парциальному давлению пара титана (рис. 33) цитируются по [7].

Нами [211] исследована скорость испарения карбида титана методом Ленгмюра в интервале 2073—2273° K на установке, сконструированной на основе колбочной вакуумной печи лабораторного типа [212]. Нагревателем печи служила вольфрамовая спираль. Исследуемый образец, помещенный в танталовый стакан, размещали по центру нагревателя. Теплоизоляцию печи осуществляли молибденовыми экранами с отверстиями для замера температуры. Рабочий вакуум при 1800—2300° K был не хуже $1 \cdot 10^{-4} - 5 \times 10^{-5}$ *мм рт. ст.* Температуру измеряли оптическим пирометром.

Цилиндрические карбидные образцы, использованные для исследования, получены горячим прессованием порошка карбида титана в среде аргона и после предварительного прогрева в вакууме содержали (вес.%): 80,3 Ti и 18,6 C, что соответствует соединению $TiC_{0,93}$. Возможные примеси Si, Zr и O не превышали 1,5%. Максимальная пористость образцов — 10%. Перед опытом образцы тщательно зачищали, взвешивали, определяли их геометрическую поверхность, которую в дальнейшем принимали за поверхность испарения.

После нагрева при постоянной температуре образец вновь взвешивали и измеряли его диаметр и высоту. Скорость испарения рассчитывали по формуле (II.11). Так как карбид титана при нагреве в вакууме диссоциирует на титан и углерод [164], скорость испарения титана в пределах выбранных нами температур намного превышает таковую для углерода, а растворимость углерода в карбиде титана, близкого по составу к стехиометрическому, не велика, то испарение с открытой поверхности в этом случае можно рассматривать проходящим по реакции (IV.38).

Давление пара рассчитывали на атомарный титан при условии, что коэффициент испарения равен единице. Пористость образцов не учитывалась. Так как изменение веса образцов при испарении было незначительным (1—2%), то химический анализ не показал

ощутимого изменения состава карбида после испарения. Нами получены значения давления пара: 2073° K — $2 \cdot 10^{-8}$, 2173 — $6,7 \cdot 10^{-8}$, 2273 — $1,2 \cdot 10^{-7}$ *атм.*

Исследование испарения карбида титана при температуре 2373° K выполняли методом Ленгмюра в работе [213]. В ней использованы цилиндрические образцы карбида, имеющие, по данным химического анализа, состав (вес.%): 79,9 Ti, 19,8 $C_{общ}$ и 0,3 $C_{своб}$, что соответствует соединению $TiC_{0,97}$.

Образцы нагревали пропусканием через них электрического тока. Для предотвращения взаимодействия образца с вольфрамовыми электродами между ними прокладывали полоски вольфрамовой жести и таблетки из исследуемого материала.

Таблица 61

Результаты анализов образцов карбида титана [213]

Потеря исходного веса, %	Химический анализ образцов после исследования, вес.%			Молярное отношение C/Ti	Период кристаллической решетки, Å	
	Ti	$C_{общ}$	$C_{своб}$		на поверхности	остатка
4,0	79,6	20,4	1,0	0,97	4,326	4,325
8,9	79,7	20,3	1,1	0,96	4,325	4,325

Термоизоляцию образца осуществляли вольфрамовыми или графитовыми экранами с отверстиями для замера температуры. Последнюю измеряли оптическим пирометром ОМП-019 по отверстию, высверленному в центре образца. Излучение этого отверстия принимали равным таковому абсолютно черного тела. Скорость испарения рассчитывали по формуле (II.11). Изменение веса определяли взвешиванием образца до и после нагрева.

Поскольку карбид титана, подобно другим карбидам переходных металлов, является фазой переменного состава, не исключена возможность, что при испарении в интервале температур выше 2500° K состав твердой фазы карбида будет претерпевать изменения. Для выяснения этого вопроса мы подвергали образцы различному времени нагрева, в результате чего они теряли за счет испарения определенную долю исходного веса. Затем проводили рентгеновский анализ поверхностного слоя, а также химический и рентгеновский анализы остатка образцов после исследования (табл. 61).

Как видно из таблицы, состав карбида титана на поверхности образцов в пределах ошибок рентгеновского анализа практически постоянен и близок к исходному. Согласно данным химического анализа, в образцах после нагрева несколько увеличилось содержание свободного углерода. Таким образом, на основании данных рентгеновских и химических анализов можно заключить, что карбид

титана, близкий по составу к стехиометрическому, при температуре 2773° К в вакууме испаряется без существенного изменения состава.

Провести измерения общей скорости испарения карбида титана при более высоких температурах не представлялось возможным, так как даже при коротких выдержках (15—20 *мин*) наблюдали заметное изменение размеров образцов. Полученное среднее значение общей скорости испарения карбида титана при 2773° К в 1000 раз меньше таковой для чистого титана и в 150 раз меньше для графита [25].

Исходя из масс-спектрометрического исследования состава пара над карбидом титана [164], данных рентгеновского и химического

Таблица 62

Общая скорость испарения и „наблюдаемые" давления пара металла и углерода над карбидом титана [213]

T, °К	$G_0 \cdot 10^5$, *г/см²сек*	$p_C \cdot 10^5$, *атм*	$p_{Ti} \cdot 10^5$, *атм*
2773	11,30	1,30	1,27
2773	9,50	1,10	1,07
2773	9,25	1,07	1,04
2773	9,60	1,11	1,08

анализов остатка образцов карбида после нагрева можно заключить, что при 2773° К карбид титана диссоциирует на составные элементы, которые переходят в пар без существенного изменения состава соединения. Проведенный расчет [214] показал, что при составах, отличных от предельно насыщенных углеродом, в парах над карбидами состава MeC_x преобладают одноатомные частицы металла и углерода. Таким образом процесс диссоциации карбида титана при температуре 2773° К можно представить в виде реакции

$$TiC_{0,97\,тв} = Ti_{газ} + 0,97C_{газ}. \qquad (IV.47)$$

Рассчитанные по формуле Ленгмюра парциальные давления пара титана и углерода в предположении, что коэффициент их испарения равен единице, приведены в табл. 62.

Для сравнения результаты исследований испарения карбида титана показаны на рис. 33. Там же приведены данные по давлению пара титана и графита [25], а также температурная зависимость парциального давления пара титана над системой карбид титана — углерод, вычисленная на основании термохимических параметров [7]. Между данными различных исследователей наблюдаются существенные различия, особенно в области высоких температур. На основании этого можно заключить, что надежных экспериментальных данных по скорости испарения и давлению пара над карбидом титана нет.

Система Zr — С. Состав пара над системой карбид циркония — углерод исследован масс-спектрометрическим методом в [204]. Изучаемый препарат испаряли из танталовых эффузионных камер, имеющих отношение площади испарения к площади отверстия истечения, близкое к 400. Калибровку масс-спектрометра проводили по серебру и в ходе работы проверяли по цирконию и углероду. Температуру испарителей измеряли оптическим пирометром.

В предварительных опытах при 2000° К в масс-спектре был зарегистрирован только ион Zr^+, интенсивность которого быстро уменьшалась со временем. В дальнейшем при исследовании состава пара над смесью карбида циркония и графита (1 : 1) при 2660° К в масс-спектрах зарегистрированы ионы Zr^+, C_2^+, C_3^+ и ZrC_2^+. Как и в случае системы карбид титана — углерод, ион C^+ не регистрировался из-за высокого фона. По данным авторов [204], отношение парциального давления циркония к давлению пара молекул дикарбида над системой карбид циркония — углерод при 2660° К составляет 16.

В более поздней работе [215] при исследовании состава пара над карбидом циркония с исходным составом по углероду 11,4 вес.% в области температур 2100—2900° К было подтверждено наличие в газовой фазе атомов циркония, углерода и молекул C_2, C_3. Газообразных молекул карбида циркония обнаружено не было. Авторы [215] зафиксировали в масс-спектрах ионы с потенциалами появления, равными 20, 22 и 24 *эв*, происхождение которых установить не удалось.

В [215] не приводятся количественные данные о давлении пара наблюдаемых компонентов. Отмечается только, что давление пара компонентов является функцией температуры и состава твердой фазы. Характерно, что при изменении температуры интенсивность ионного тока циркония устанавливалась практически мгновенно, в то время как интенсивность ионного тока углеродных компонентов пара достигала постоянного значения только через 3 *ч*.

Одной из первых работ, посвященных экспериментальному исследованию скорости испарения и давления пара над карбидом циркония, является работа [216]. Здесь использовали карбид циркония, содержащий (вес.%): 87,03 Zr, 10,39 С и 0,3 негазообразных примесей, главным образом Si. Содержание азота и кислорода — 2,3 вес.%.

При проведении измерений методом Кнудсена исходный порошок помещали в графитовые испарители. Опыты проводили в вакуумной камере при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* Для нагрева использовали высокочастотную индукционную печь. Эффузионную ячейку помещали в танталовый тигель, который служил нагревателем. Эффундирующие пары конденсировались на танталовых чашечках, расположенных над отверстием истечения. Температуру измеряли оптическим пирометром непосредственно по эффузионному отверстию. Точность измерения температуры ±12° К. Перед опытом порошок карбида нагревали при 2780° К в течение получаса. Такой нагрев повышал содержание углерода

в карбиде циркония до 11,2 вес.% и уменьшал содержание азота и кислорода до $2 \cdot 10^{-4}$ вес.%.

Сконденсированный на танталовых сборниках цирконий анализировали спектральным методом. Рентгеновским анализом карбида после опытов установлено, что период его кристаллической решетки соответствовал 4,699 Å, т. е. исследуемый карбид имел состав, близкий к стехиометрическому.

Таблица 63

Общая скорость испарения (г/см²·сек) и давление пара (атм) циркония над системой карбид циркония-графит* [216]

T, °K	$G_0 \cdot 10^7$	$p_{Zr} \cdot 10^9$
2620	3,03	4,8
2686	5,38	8,7
2730	14,6	24,0

*Площадь отверстия истечения 0,316 см², коэффициент Клаузинга 0,89.

При испарении ZrC методом Кнудсена из графитовых эффузионных камер давление пара циркония однозначно зависит от температуры, а давление пара углерода при заданной температуре постоянно. Поэтому процесс испарения циркония в этом случае можно рассматривать как

$$ZrC_{тв} = Zr_{газ} + C_{граф}. \qquad (IV.48)$$

Результаты исследования испарения карбида циркония методом Кнудсена приведены в табл. 63.

При исследовании испарения методом Ленгмюра применяли цилиндрические образцы диаметром около 0,62 и высотой 0,93 *см* или кубические с длиной ребра 0,93 *см*. Нагрев их осуществляли электронной бомбардировкой. Ток нагрева поддерживали постоянным при помощи электронного регулятора мощности. Температуру измеряли оптическим пирометром с точностью $\pm 15°$ K. Давление пара остаточных газов в камере во время опытов составляло $1 \times \times 10^{-5}$ *мм рт. ст.* Скорость испарения рассчитывали по уменьшению веса образцов. После опытов проводили химический анализ карбида циркония, а также определяли период кристаллической

Таблица 64

Состав образцов карбида циркония после опытов (метод Ленгмюра) [216]

Образец	Изменение веса, %	Химический состав, вес. %		Молярное отношение C/Zr	Период кристаллической решетки, Å
		Zr	C		
Стехиометрический	—	88,36	11,63	1,00	4,700
5A	1,7	88,85	11,07	0,95	4,701
2A	14	—	10,6	0,90	—
4A	18	90,1	10,25	0,87	—
6A	21	89,6	10,34	0,88	4,701

решетки поверхностного слоя (табл. 64). Содержание углерода в карбиде циркония после испарения незначительно уменьшилось, тогда как на поверхности состав образцов был близок к стехиометрическому. Последнее обстоятельство позволило автору [216] сделать предположение, что испарение карбида циркония в области температур 2600—2750° K соответствует процессу

$$ZrC_{тв} = Zr_{газ} + C_{газ}. \qquad (IV.49)$$

Дополнительным подтверждением того, что испарение происходит через диссоциацию, является различие в составах карбида внутри и на поверхности образцов. Так, период кристаллической решетки препарата 6A на глубине 0,25 *мм* равен 4,696 Å, а 5A на глубине 0,4 *мм* — 4,693 Å. Результаты опытов по испарению с открытой поверхности приведены в табл. 65. Парциальные давления пара были вычислены по формуле Ленгмюра, исходя из стехиометрического состава карбида. При этом автор [216] полагал, что коэффициент испарения углерода равен единице. Используя эти результаты, автором цитируемой работы по третьему закону термодинамики была вычислена стандартная теплота образования карбида циркония из элементов, которая оказалась равной — 48,0 ± 1,5 *ккал/моль*, что находится в отличном соответствии с величиной, полученной на основании данных по эффузии. Казалось бы, что это совпадение должно свидетельствовать о надежности количественных данных и о том, что коэффициент испарения карбида циркония равен единице. Нам представляется это случайным по следующим причинам.

Таблица 65

Общая скорость испарения (г/см²·сек) и парциальные давления пара (атм) металла и углерода над ZrC [216]

T, °K	$G_0 \cdot 10^6$	$p_{Zr} \cdot 10^7$	$p_C \cdot 10^8$
2641	1,43	1,56	4,8
2647	1,40	1,51	4,7
2671	1,78	1,94	6,0
2673	2,04	2,23	6,9
2674	2,18	2,39	7,3
2747	4,82	5.40	16,3

В опытах эффузионным методом автор [216] использовал отверстия большого диаметра, поэтому маловероятно, что при экспериментах достигались условия равновесия твердой и паровой фаз. Вследствие этого данные по давлению пара, полученные как методом Ленгмюра, так и методом Кнудсена, нельзя рассматривать как равновесные. Как известно [25], металлы имеют коэффициент испарения, близкий к единице, в то время как для углерода эта величина значительно меньше. Поэтому весьма сомнительно, что при диссоциации карбида циркония как углерод, так и металл будут иметь коэффициент испарения, близкий к единице.

Исследованию испарения карбида циркония посвящены также работы [209, 210, 217, 218]. Автор [209] давление пара циркония над системой карбид циркония — углерод при температуре 2740° K определял косвенным методом путем резонансного поглощения.

Установленное значение давления пара находится в хорошем соответствии с данными эффузионных измерений работы [216].

Авторы [210, 217] исследовали испарение карбида циркония методом Ленгмюра. Полученные в работе [217] давления пара циркония над карбидами состава $ZrC_{0,97}$ и $ZrC_{0,67}$ различаются в 4—5 раз. В работе [210] отмечается, что состав конгруэнтного испарения карбида циркония близок к $ZrC_{1,0}$. Нам неизвестны методические особенности проведения работ [210, 217]. Парциальные давления пара циркония над карбидом, полученные в этих исследованиях (рис. 34), цитируются по работе [7]. На этом же рисунке приведены данные [218]. Автор этой работы определял давление пара циркония и углерода на основании общей скорости испарения, которую рассчитывали по количеству собранного конденсата при нагреве вольфрамовой ленты, покрытой порошком карбида циркония. Данные цитируемой работы хорошо согласуются с результатами [210, 217] и измерениями [216], выполненными методом Ленгмюра. Нами [213, 219, 220] испарение карбида циркония исследовано в области температур 2773—3173° К методом Ленгмюра на высокотемпературной установке по методике, описанной ранее.

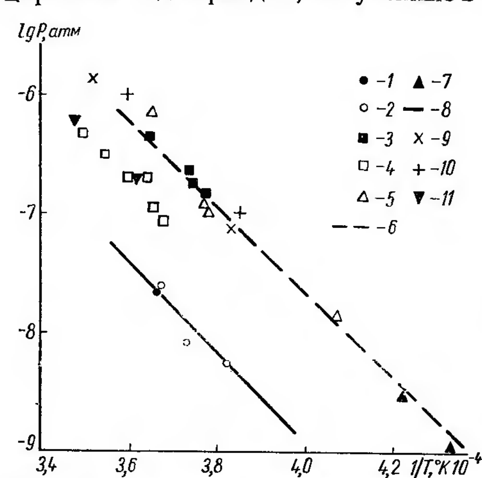


Рис. 34. Парциальные давления пара циркония над системой карбид циркония — углерод:

1 — [209]; *2* — метод Кнудсена [216]; *3* — метод Ленгмюра [216]; *4* — $ZrC_{0,97}$ [217]; *5* — $ZrC_{0,67}$ [217]; *6* — [210]; *7* — [218]; *8* — система ZrC — C [7]; *9* — [224]; *10* — [222, 223]; *11* — [219, 220].

Использованные в работе цилиндрические образцы получали спеканием на прессе горячего прессования порошка карбида циркония. По данным химического анализа, карбид содержал (вес.%): 88,8 Zr и 11,1 C, что соответствует формуле $ZrC_{0,95}$. Возможные примеси Ti и $C_{своб}$ не превышали 0,5 вес.%. Анализы на азот и кислород не производили. Измеренная нами температура плавления образцов карбида циркония, используемых в опытах по исследованию скорости испарения, соответствовала 3800 ± 60° К. Пористость образцов не превышала 12%.

Как и в случае карбида титана, перед исследованием испарения карбида циркония для определения зависимости состава твердой фазы от количества испаренного вещества образцы исследуемого соединения подвергали различному времени нагрева при высоких температурах в вакууме. После опытов производили рентгеновский анализ образцов на поверхности и глубине 1,5—2 *мм*, а также хи-

мический и рентгеновский анализы остатка образцов (табл. 66). Из таблицы видно, что общее содержание углерода в карбиде циркония, даже при максимальной потере исходного веса образцов, практически постоянно. Однако по диаметру образцов происходит некоторое перераспределение содержания углерода. Как правило, в поверхностном слое образца углерода несколько больше, чем на глубине. Это обогащение поверхности, по-видимому, обусловлено диффузией углерода из объема к поверхности. Вместе с тем, наблюдаемый процесс, вероятно, не может лимитировать испарение карбида циркония, поскольку сопоставление доли испарившегося вещества с изменением содержания углерода показывает, что с поверхности карбида испаряется как металл, так и углерод. Обращает также на себя внимание наличие практически во всех образцах определенного количества свободного углерода.

Таблица 66

Результаты анализов образцов карбида циркония [213, 220]

Номер образца	Потеря исходного веса образцов, %	Химический состав, вес.%			Молярное отношение C/Zr	Период кристаллической решетки образцов, Å		
		Zr	$C_{общ}$	$C_{своб}$		на поверхности	на глубине 1,5—2 *мм*	остатка
3A	2,4	87,9	11,5	0,4	0,96	—	—	4,693
4A	2,8	88,2	11,1	0,1	0,96	—	—	—
2A	5,0	88,2	11,6	0,3	0,98	4,699	4,699	4,698
6A	15,8	88,2	11,1	0,5	0,93	4,697	4,690	4,688
1A	20,8	89,3	10,7	0,1	0,90	—	—	4,697
5A	22,9	87,5	11,0	0,3	0,93	4,697	—	4,684
2K	48,3	88,0	11,0	—	0,96	4,697	—	4,687
Кристаллы иа поверхиости	—	—	—	—	—	4,697	—	—

Интересно отметить, что при плавлении карбида циркония, а также в опытах, в которых потеря исходного веса превышала 20%, на поверхности образцов после нагрева были обнаружены кристаллы, которые легко отделялись от образца. По данным рентгеноструктурного анализа, эти кристаллы представляют собой карбид циркония с периодом кристаллической решетки 4,697 Å.

Исходя из данных рентгеновских и химических анализов (табл. 66), нами сделан вывод о том, что карбид циркония, являющийся фазой переменного состава с обширной областью гомогенности, при нагреве в вакууме в области температур 2770—3170° К имеет состав конгруэнтного испарения, близкий к стехиометрическому.

Исследование общей скорости испарения карбида циркония проводили по методике, описанной ранее. Перед опытами образцы тщательно зачищали и подвергали предварительному нагреву при температуре 3250° К. При этом происходило удаление из образцов легколетучих примесей, а также снижалось содержание азота и кислорода в карбиде.

Температурная зависимость общей скорости испарения (*г/см²·сек*) карбида в исследованном интервале (табл. 67) удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg G_0 = 8{,}9 \pm 0{,}2 - \frac{41\,100 \pm 400}{T}. \qquad \text{(VI.50)}$$

Поскольку концентрация молекул C_2, C_3 и ZrC_2 [204] над твердым карбидом существенно меньше, чем атомов углерода и металла, то процесс испарения карбида циркония в области температур выше 2770° К можно представить в виде

$$ZrC_{0,95\,тв} = Zr_{газ} + 0{,}95C_{газ}. \qquad \text{(IV.51)}$$

Таблица 67

Общая скорость испарения (*г/см²·сек*) и параллельные давления пара (*атм*) металла и углерода над карбидом циркония *

T, °К	$G_0 \cdot 10^6$	$p_{Zr} \cdot 10^6$	$p_C \cdot 10^6$
2773	2,22	0,21	0,19
2873	7,06	0,66	0,63
2973	35,8	3,43	3,25
3073	64,4	6,27	5,95
3173	190	18,8	17,9

* Приведены средние значения трех — шести измерений.

Парциальные давления пара циркония и углерода вычисляли по формуле Ленгмюра в предположении, что коэффициенты испарения обеих компонентов равны единице (см. табл. 67).

Исследование испарения карбида циркония методом Ленгмюра в области температур 1963—2275° К выполнено в [221]. Общую скорость испарения определяли на основании измерений работы выхода вольфрамовой ленты, на которую конденсировались продукты испарения карбида. Карбид циркония испаряли с танталовых и рениевых подложек. В работе не приводятся сведения о составе карбида. Полученные автором [221] значения общей скорости испарения карбида находятся в удовлетворительном соответствии с данными [210]. Следует отметить, что при измерениях работы выхода в [221] принималось с ссылкой на масс-спектрометрическое исследование состава пара и что карбид циркония сублимирует при температурах до 2200° К.

Исследование испарения карбида циркония при 2500—3274° К проведено авторами [222, 223]. В цитируемых работах использовали цилиндрические образцы, полученные карботермическим восстановлением окислов высокой чистоты (99,7—99,98%) в вакууме и синтезом из элементов. Плотность образцов составляла 90—95%. Образцы нагревали пропусканием через них электрического тока. Чтобы избежать перепада температур по длине образцов применяли

метод составного образца. Температуру измеряли оптическим пирометром.

Отличительной особенностью работ [222, 223] является использование радиоактивных изотопов. Метку (^{95}Zr) вводили в исходную окись металла, а радиактивный углерод (^{14}C) — в порошок карбида. Потерю в весе образцов за счет испарения определяли по радиактивности конденсата путем ее сравнения с эталоном, приготовленным из исследуемого материала, соответствующего выражению $ZrC_{0,97}$.

Авторы [222, 223] проводили измерения в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-7}$ *торр*. Скорость испарения в низком вакууме измеряли на образцах, меченных по цирконию, в области температур 2498—3273° К. Получены результаты измерения общей скорости испарения (*г/см²·сек*)

$$\lg G_0 = (3{,}16 \pm 0{,}45) - \frac{22\,560 \pm 2400}{T}. \qquad \text{(IV.52)}$$

Проведенное изучение поведения карбида циркония $ZrC_{0,97}$, меченного по углероду в вакууме $4 \cdot 10^{-7}$ *торр* при 2598—3033° К, показало, что в начальный период нагрева карбид преимущественно теряет углерод вплоть до состава $ZrC_{0,88}$, который в дальнейшем остается постоянным независимо от длительности нагрева. Температурная зависимость скорости испарения (*г/см²·сек*) конгруэнтно испаряющегося карбида циркония $ZrC_{0,88}$ имеет вид

$$\lg G_0 = (8{,}12 \pm 1{,}23) - \frac{39\,240 \pm 3460}{T}. \qquad \text{(IV.53)}$$

Сопоставление уравнений (IV.52) и (IV.53) указывает на существенное влияние остаточных газов как на абсолютное значение общей скорости испарения карбида циркония, так и на ее температурную зависимость. В [222, 223] установлено, что при температурах выше 2300° К и давлении пара остаточных газов около 4×10^{-7} *торр* происходят окисление карбида и карбидизация препаратов.

Подробное исследование составов конгруэнтного испарения карбида циркония в области температур 2273—3073° К проведено авторами [224]. В работе использовались образцы семи составов с отношением C/Zr от 0,96 до 0,74. Содержание азота в карбидах не превышало 0,5 вес.%, а оцененное по разности содержание кислорода и других примесей —0,4 вес.%. Образцы изготовляли спеканием заготовок исходной шихты при 2300° К. В вакууме при давлении $1—2 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.* их нагревали пропусканием электрического тока, температуру измеряли оптическим микропирометром ОМП-043. Выполненные рентгеноструктурный, металлографический и химический анализы образцов после нагрева в области температур 2273—3073° К показали, что карбид циркония обладает составами конгруэнтного испарения, существенно отличными от стехиометрического ($ZrC_{0,87}$ — $ZrC_{0,80}$) и зависящими от температуры. По данным [224], температурная зависимость конгруэнтно

испаряющихся составов фазы монокарбида циркония имеет вид

$$\lg(1-x) = -0{,}1695 - 1633/T, \qquad (IV.54)$$

где $x = C/Zr$.

Кроме установления составов конгруэнтного испарения карбида циркония, авторы [224] измеряли общую скорость испарения $ZrC_{0,84}$ при 2613° K, $ZrC_{0,82}$ при 2843° K и $ZrC_{0,8}$ при 3073° K. Полученная в [224] температурная зависимость общей скорости испарения (*г/см²·сек*) конгруэнтно-испаряющейся фазы ZrC_x по абсолютному значению удовлетворительно согласуется с данными [216] и описывается уравнением

$$\lg G_{\text{конгр}} = 8{,}555 - \frac{38\,134}{T}. \qquad (IV.55)$$

Нам представляются результаты работы [224] по исследованию характера испарения карбида циркония наиболее подробными и тщательными. Обращают на себя внимание следующие факты. Если исходить из того, что состав конгруэнтного испарения — это состав, при котором прочности связей металл — решетка и углерод — решетка равны (как следствие этого оба компонента испаряются в эквиатомных долях), то состав конгруэнтного испарения не должен существенно зависеть от температуры. Настораживает также наличие постоянного количества азота во всех образцах независимо от температуры и длительности их нагрева. Это противоречит данным работы [216]. Кроме того, в области низких температур в образцах карбидных фаз не было обнаружено свободного углерода. Отметим также некоторое расхождение результатов работ [215] и [224]. В [215] указывалось, что интенсивность ионного тока циркония (а следовательно и давление пара) при изменении температуры устанавливалась практически мгновенно. Из этого следует, что при нагреве карбида, содержащего циркония больше, чем в конгруэнтно испаряющемся составе при данной температуре, выход твердой фазы на состав конгруэнтного испарения будет практически мгновенным. Из [224] видно, что для выхода на конгруэнтный состав $ZrC_{0,84}$ карбидов $ZrC_{0,877}$ и $ZrC_{0,814}$ требуется примерно одно и то же время, около двух часов.

Для сравнения результаты рассмотренных исследований испарения карбида циркония сведены на рис. 34. Приведенные там парциальные давления пара металла по данным [214, 221, 223, 224] рассчитаны нами по формуле Ленгмюра в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакций диссоциации карбидов, использованных в этих работах. При этом принимали, что α металла и углерода равны единице.

Система Hf — C. Данные о составе пара над карбидом гафния при высоких температурах в литературе отсутствуют. Нами [213, 219, 220] исследовано испарение этого соединения при 2773—3173° K. Методические особенности проведения экспериментов описаны ранее.

Цилиндрические карбидные образцы получены горячим прессованием. После механической шлифовки и предварительного про-

грева в вакууме они содержали (вес. %): 93,8 Hf и 6,2 C, что соответствует соединению $HfC_{0,96}$. Примесь циркония не превышала 0,5%. Анализы на азот и кислород не проводили. Пористость образцов составляла 8—10%. Определенная нами температура их плавления соответствовала 4150 ± 60° K.

Как и для карбида циркония, с целью установления характера процесса испарения карбида гафния в вакууме образцы нагревали в течение различного времени при высоких температурах. При этом образцы теряли от 0,1 до 7,0% исходного веса. После опытов проводили рентгеноструктурный анализ слоя на поверхности и глубине 1,5—2 *мм*. Результаты анализов приведены в табл. 68. Во всех случаях состав образцов карбида как по металлу, так и по углероду практически оставался постоянным. Не изменялось, в пределах ошибок химического анализа, содержание и свободного углерода. Это указывает на то, что при нагреве в вакууме испарение карбида гафния происходит без существенного изменения состава твердой фазы. Период кристаллической решетки карбида гафния на поверхности образцов колебался в пределах 4,638—4,640 Å. Это значение несколько выше величины 4,636 Å, приведенной в [225]. Различие, вероятно, связано с наличием в исходной окиси гафния 0,5% циркония.

Таблица 68

Результаты анализов образцов карбида гафния после нагрева [213, 219, 220]

Номер образца	Потеря исходного веса, %	Химический состав, вес. %			Молярное отношение C/Hf	Период кристаллической решетки, Å	
		Hf	$C_{общ}$	$C_{своб}$		на поверхности	в объеме
2B	0,1	93,8	6,3	0,1	0,98	—	—
1B	0,2	94,8	6,3	0,2	0,96	4,639	—
2A	0,3	93,6	6,4	0,2	0,97	4,638	4,637
1K	1,0	—	—	—	—	4,639	—
4C	1,4	93,8	6,3	0,1	0,98	—	—
2C	2,3	93,6	6,3	0,3	0,96	4,640	4,640
2K	2,4	93,6	6,4	0,2	0,97	4,639	—
1C	3,1	93,5	6,4	0,2	0,98	4,639	4,639
3C	6,4	93,8	6,2	0,1	0,98	4,638	4,639
3B	7,1	93,7	6,2	0,1	0,98	4,639	—
Кристаллы с поверхности образца	—	—	—	—	—	4,640	—

Интересно отметить, что при плавлении образцов и в опытах, в которых потеря их веса была максимальной, на поверхности последних после опытов обнаружены мелкие кристаллы, легко удаляющиеся с поверхности образцов. По данным рентгено-структурного анализа,— это карбид гафния с периодом кристаллической решетки 4,640 Å.

Результаты измерений общей скорости испарения карбида гафния приведены в табл. 69. Данные этой таблицы ограничены опытами с потерей исходного веса образцов до 4—5%. Необходимо отметить, что общая скорость испарения карбида гафния примерно на два порядка ниже таковой элементов, образующих это соединение [25].

Исходя из подобности кристаллического и электронного строения карбидов циркония и гафния, можно ожидать, что при нагреве в вакууме в области температур выше 2500° К карбид гафния будет диссоциировать на составные элементы. Поскольку состав твердой фазы карбида на поверхности образцов существенно не зависит от потери исходного веса образцов, а общая скорость испарения карбида гафния значительно меньше, чем скорость испарения гафния и углерода, можно заключить, что металл и углерод, образованные в результате диссоциации карбида, будут переходить в пар в эквиатомных пропорциях, т. е. процесс испарения карбида гафния можно представить в виде реакции

$$HfC_{0,98\,тв} = Hf_{газ} + 0,98C_{газ}. \qquad (IV.56)$$

Таблица 69

Общая скорость испарения (*г/см²·сек*) и „наблюдаемые" давления пара (*атм*) металла и углерода над карбидом гафния * [213, 219, 220]

T, °К	$G_0 \cdot 10^6$	$P_{Hf} \cdot 10^7$	$P_C \cdot 10^7$
2773	0,98	0,70	0,68
2873	2,71	1,97	1,91
2973	8,31	6,17	5,99
3073	25,9	19,5	18,9
3173	64,1	49,1	47,7

* Приведены средние значения трех—шести измерений.

Парциальные давления пара гафния и углерода (табл. 69) рассчитывали по общей скорости испарения карбида в предположении, что коэффициенты испарения обоих компонентов пара равны единице.

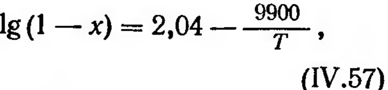
Исследование испарения карбида гафния методом Ленгмюра выполнено также в [210, 217]. Мы не располагаем сведениями ни о составах карбидов, использованных этими авторами, ни о методических особенностях выполнения этих работ. Приведенные на рис. 35 парциальные давления пара гафния над карбидом цитируются по [7].

С данными [210, 217] хорошо согласуются результаты, полученные в [226]. Автор [226] проводил измерения общей скорости испарения карбида гафния методом Ленгмюра при 2500—3000° К в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ *торр*. Использованные образцы карбида, по данным химического анализа, имели состав, соответствующий $HfC_{0,96}$. Примеси (в основном, ниобий) не превышали 1 вес.%. Рентгеноструктурным анализом была подтверждена однофазность препаратов.

Автор [227] отмечает, что карбид гафния при нагреве в вакууме изменяет состав твердой фазы в области высоких температур. Исходя из характера изменения электросопротивления, был сделан вывод, что карбид гафния, близкий по составу к стехиометрическому, при нагреве преимущественно теряет углерод.

Исследование характера и скорости испарения пяти гомогенных монокарбидных фаз гафния в области составов от $HfC_{0,99}$ до $HfC_{0,71}$ при 2350—3290° К проведено в [214]. В качестве исходного продукта использовали карбид гафния, содержащий (вес.%): 93,0 Hf, 6,2 $C_{общ}$, 0,34 N и 0,23 O. Остальные примеси (Zr, Ti, Nb, Ta и др.) составляли 0,17 вес.%. Карбиды гафния других составов получали дошихтовкой исходного материала. Методические особенности выполнения работы описаны нами ранее при рассмотрении системы цирконий — углерод.

В [214] установлено, что карбид гафния обладает способностью к конгруэнтному испарению. Причем, если при 2600° К состав конгруэнтного испарения практически тождественен стехиометрическому, то при повышении температуры он смещается к составу с меньшим содержанием углерода и при 3290° К описывается формульным выражением $HfC_{0,91}$. Установленные автором [214] составы конгруэнтного испарения карбида гафния (табл. 70) удовлетворительно описываются уравнением



$$\lg(1 - x) = 2,04 - \frac{9900}{T}, \qquad (IV.57)$$

где x = C/Hf.

Обращает на себя внимание тот факт, что, согласно [214], составы конгруэнтного испарения карбида гафния меньше отличаются от стехиометрических, чем для карбида циркония.

Рис. 35. Парциальные давления пара металла над карбидом гафния по: 1 — [226]; 2 — [217]; 3 — [210]; 4 — [214]; 5 — [219, 220]; 6 — система $HfC_{0,96}$ — C [7].

Автор [214] измерил общую скорость испарения (*г/см²·сек*) карбидных фаз гафния, испаряющихся конгруэнтно. Полученные результаты (см. табл. 70) выражены уравнением

$$\lg G_{конгр} = 8,409 - \frac{39\,158}{T}. \qquad (IV.58)$$

Для сравнения на рис. 35 приведены результаты определения парциального давления пара гафния над его карбидом по данным

рассмотренных выше работ. Как можно видеть из рисунка, значения давления пара гафния над системой HfC — C более высокие, чем полученные из определений по методу Ленгмюра. Это указывает на то, что на измеренную скорость испарения карбида гафния оказывают существенное влияние условия проведения измерений.

Система V — C. Состав пара над системой ванадий — углерод исследован масс-спектрометрическим методом в [228, 229]. Авторы [229] изучили состав пара над монокарбидом ванадия в области температур 2417—2603° K. В работе использовали карбид, полученный нагреванием смеси (2,1 : 1) спектрально чистого графита и ванадия (чистота 99%) при 2330° K в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ *торр* в течение 8 *ч*. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что продукт взаимодействия состоит из графита и карбида с периодом кристаллической решетки 4,165 ± 0,002 Å. Согласно [7], этому значению периода кристаллической решетки соответствует фаза монокарбида, описываемая выражением $VC_{0,88}$.

Таблица 70

Конгруэнтно испаряющиеся составы и общая скорость испарения (*г/см²·сек*) карбида гафния [214]

T, °K	Состав конгруэнтного испарения	Период кристаллической решетки, A°		G_0
		на поверхности	остатка	
2350	0,99	4,642	4,642	—
2580	0,99	4,642	4,641	$2,0 \cdot 10^{-7}$
2690	0,98	4,640	4,640	$6,3 \cdot 10^{-7}$
2810	0,97	4,640	4,640	$3,5 \cdot 10^{-6}$
2930	0,95	4,638	4,637	$2,0 \cdot 10^{-5}$
3050	0,94	4,637	4,637	$4,0 \cdot 10^{-5}$
3180	0,92	4,636	4,636	—
3290	0,91	4,635	4,635	$3,4 \cdot 10^{-4}$

При энергии ионизирующих электронов 20 *эв* в газовой фазе были зафиксированы ионы V^+, VC_2^+ и VC_4^+. Используя потенциал появления иона V^+ как реперную точку, авторы [229] определили потенциал появления VC_2^+, который оказался равным 8,6 ± 0,5 *эв*. Найти этот параметр для иона VC_4^+ не удалось. В [229] отмечается, что при температурах ниже 2400° K концентрация газообразных карбидных молекул становилась ничтожно малой.

Для независимых от давления реакций

$$V_{газ} + 2C_{граф} = VC_{2\,газ}, \qquad (IV.59)$$

$$V_{газ} + 4C_{граф} = VC_{4\,газ}, \qquad (IV.60)$$

на основании измерения интенсивностей ионных токов компонент пара авторы [229] по третьему закону термодинамики рассчитали изменение энтальпий — ΔH_0^0. Получены значения 60,7 ± 4,3 и 108,8 ± 4,5 *ккал/моль*, соответственно. Термодинамические характеристики газообразного ванадия и графита взяты, соответственно, из [199] и [21]. Для газообразных молекул ди- и тетракарбидов они были вычислены с помощью оценки молекулярных параметров.

На основании теплот реакций (IV.59) и (IV.60) с использованием значений теплот сублимации $C_{газ}$ и $C_{2газ}$ [199] авторы [229] нашли энергии диссоциации и теплоты атомизации газообразных карбидных молекул, которые оказались равными: $D_0^0\,VC_2 = 136,2 \pm 4,8$, $D_0^0 VC_4 = 284,9 \pm 5,3$ и $\Delta H^0_{\Omega,0}\,VC_2 = 278,3 \pm 4,4$, $\Delta H^0_{\Omega,0}\,VC_4 = 569,1 \pm 4,6$ *ккал/моль*.

Полученное в [229] значение энергии диссоциации газообразной молекулы дикарбида находится в удовлетворительном соответствии с оценкой этой величины авторами [228]—278,7 ± 5,0 *ккал/моль*.

Исследование испарения карбида ванадия эффузионным методом Кнудсена в области температур 2346—2545° K выполнено в [230]. Карбид ванадия получали плавлением ванадия высокой чистоты (99,9%) в графитовой эффузионной ячейке при 2400° C. Карбид содержал (вес.%): 80,95 V и 18,89 C, что соответствует формуле $VC_{0,99}$. Следует отметить, что до сих пор не удавалось синтезировать карбид ванадия с таким высоким содержанием углерода. Основные примеси (вес.%): 0,04 Fe и 0,02 O. Период кристаллической решетки карбида составлял 4,160 ± 0,002 Å. После дигазации камеры Кнудсена с препаратом по изменению веса определяли скорость испарения. Затем проводили контрольные опыты с камерой, не имеющей отверстия. Разница в изменении веса в опытах по испарению и контрольных соответствовала скорости испарения собственно карбида ванадия. Так как химический и рентгеновский анализы показали, что состав карбида при испарении не изменяется, а конденсат состоит из чистого ванадия, то автор [230] заключил, что процесс испарения карбида происходит в соответствии с реакцией

$$VC_{тв} = V_{газ} + C_{граф}. \qquad (IV.61)$$

Таблица 71

Давление пара металла (*атм*) над системой карбид ванадия—графит [230]

T, °K	$P_V \cdot 10^5$	*T*, °K	$P_V \cdot 10^5$
2346	0,359	2461	1,819
2377	0,498	2482	1,788
2398	0,573	2492	1,974
2398	0,654	2503	1,773
2408	0,679	2513	2,235
2419	0,911	2513	2,147*
2429	1,138	2513	2,098**
2429	1,080*	2524	2,616
2429	1,048**	2534	3,187
2440	1,560	2545	2,927
2450	1,297	—	—

* Площадь отверстия истечения $1,47 \cdot 10^{-2}$.
** Площадь отверстия истечения $2,12 \cdot 10^{-2}$ *см²*.

Результаты определения давления пара металла над карбидом ванадия при отверстии истечения $7,1 \cdot 10^{-2}$ *см²* приведены в табл. 71.

Температурную зависимость давления пара металла (*атм*) над системой карбид ванадия — графит рассчитывали по уравнению

$$\lg P_V = 7,5 - \frac{30\,400}{T}. \qquad (IV.62)$$

Автором [230] не обнаружено заметного влияния параметров эффузионных ячеек на давление пара. На основании данных о давлении пара с использованием термодинамических характеристик участников реакции (IV.61) [21, 129, 231, 232] по третьему закону термодинамики вычислена стандартная теплота диссоциации, равная + 44,64 *ккал/моль*. Как показали исследования последних лет [7, 130], монокарбидная фаза ванадия с максимальным содержанием связанного углерода соответствует соединению $VC_{0,88}$. К этому составу, видимо, и относятся полученные в работе [230] первичные данные.

Таблица 72

Результаты исследования испарения карбида ниобия [234]

T, °К	Потеря веса, %	C/Nb		G_0, *г/см²·сек*	P_C, *атм*
		начальное	конечное		
2264	0,02	0,949	—	$1,37 \cdot 10^{-8}$	$4,25 \cdot 10^{-9}$
2434	0,04	0,949	—	$2,34 \cdot 10^{-8}$	$7,35 \cdot 10^{-9}$
2580	0,16	0,949	0,919	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$3,84 \cdot 10^{-8}$
2679	0,52	0,942	0,911	$3,54 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$
2849	1,08	0,949	—	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-7}$
2935	0,00	0,970	—	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$
2934	1,79	0,945	0,916	$4,83 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$
2940	1,89	0,942	0,904	$5,18 \cdot 10^{-6}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что, как и при исследовании испарения карбида титана [206], автором [230] не учтено испарение углерода через эффузионное отверстие, что привело к некоторому завышению данных по давлению пара металла над системой карбид ванадия — углерод. Поэтому результаты цитируемой работы нуждаются в уточнении.

При изучении фазового равновесия в системе ванадий — углерод авторы [233] нашли, что карбид ванадия любого состава при нагревании в вакууме теряет преимущественно металл. Испарение становится заметным выше 1800° К. Для подавления испарения металла при температурах выше 2100° К необходима инертная среда.

В [7] на основании термохимических характеристик реакции диссоциации карбида $VC_{0,88}$ в равновесии с углеродом вычислена температурная зависимость давления пара ванадия

$$\lg P_V = 7{,}56 - \frac{31\,210}{T}. \qquad \text{(IV.63)}$$

Система Nb — C. Данные о составе пара над карбидом ниобия в литературе отсутствуют. Испарение его в области температур 2260—2940° К подробно исследовано в [234] методом Ленгмюра. Образцы для опытов представляли собой полые цилиндры, полученные прессованием порошка карбида ниобия с последующим спеканием в среде гелия при 3075° К в течение часа. Молярное отношение C/Nb в таких образцах колебалось в пределах 0,94—0,97, $C_{своб}$ отсутствовал, а N было менее 0,0003%, концентрация O в образцах была еще меньшей.

Нагрев осуществляли токами высокой частоты. Температуру измеряли оптическим пирометром с точностью ± 20° в отверстиях, имитирующих излучение абсолютно черного тела. При 2675° К градиент температуры по длине образца не превышал 35° К.

Скорость испарения определяли по уменьшению веса образцов. Результаты измерений приведены в табл. 72. Данные таблицы ограничены опытами, в которых потеря веса образцов не превышала 2%, так как по мнению автора [234] в этих условиях испаряется только углерод

Таблица 73

Зависимость относительной потери веса (%) образцов карбида ниобия от их состава при 2940°К [234]

C/Nb	Потеря веса	C/Nb	Потеря веса	C/Nb	Потеря веса
0,970	0	0,887	6,18	0,785	18,21
0,920	2,36	0,942	1,40	0,767	24,90
0,829	10,52	0,904	3,39	0,752	31,53
0,800	15,18	0,871	5,31	0,767	27,66
0,945	1,22	0,819	11,90	0,762	33,58
0,916	3,01	0,795	14,17	—	—

$$NbC_{тв} = NbC_{x\ тв} + (1 - x)\, C_{газ}, \qquad \text{(IV.64)}$$

а с увеличением потери веса возрастает доля испарения ниобия. Особенно это проявляется при температурах выше 2700° К.

Значения давления пара (см. табл. 72) соответствуют давлению пара атомарного углерода (*атм*), рассчитанные по уравнению Ленгмюра в предположении, что коэффициент испарения равен единице, и удовлетворяют температурной зависимости

$$\lg P_C = 5{,}296 - \frac{32\,760}{T}. \qquad \text{(IV.65)}$$

Вычисленная на основании этих данных ΔH^0_{2800} реакции (IV.64) по второму закону термодинамики равна 150 *ккал/моль*, а по третьему закону соответствует 188 *ккал/моль*.

В табл. 73 приведены результаты опытов по исследованию испарения карбида ниобия различного состава при температуре 2940° К [234]. При изменении состава от $NbC_{0,97}$ до $NbC_{0,80}$ скорость испарения карбида возрастает в 2 раза. В [234] найдено, что при достижении состава $NbC_{0,75}$ при 2940° К карбид испаряется конгруэнтно, т. е. без изменения состава твердой фазы. При нагреве образцов, более бедных углеродом, при 2940° К преимущественно испаряется ниобий.

Отметим, что данные работы [234] представляют несомненный интерес, так как они содержат сведения о термическом разложении карбида ниобия в вакууме. Точность опытов не позволяет сделать выводов о резкой зависимости скорости испарения от состава. Данные по давлению пара, приведенные в [234], можно рассматривать только как ориентировочные по следующим причинам:

автор [234] рассматривает бивариантное равновесие, в котором давление пара зависит не только от температуры, но и от состава, который является переменной величиной. Метод Ленгмюра к таким процессам в общем случае неприменим;

различие в теплотах реакции, вычисленных по второму и третьему законам термодинамики, более чем на 20%, указывает на ненадежность количественных выводов.

Результаты работы [234] о характере испарения карбида ниобия в вакууме в области высоких температур качественно согласуются с данными авторов [235, 236]. В [236] установлено, что молярное отношение C/Nb для конгруэнтно испаряющихся составов при 2910 и 3130° K соответственно равно 0,748 и 0,735. Авторы [235] исследовали термическую устойчивость монокарбидной фазы ниобия в среде гелия при 2273—3473° K. Установлено, что при нагреве в этих условиях карбид ниобия преимущественно теряет углерод. Температурная зависимость отношения C/Nb исходного карбида ниобия, содержащего (вес.%): 88,22 Nb, 11,22 $C_{общ}$, 0,16 $C_{своб}$, 0,25 N и 0,28 O, после выдержки в течение 30 *мин* при фиксированной температуре описывается уравнением

$$C/Nb = 0{,}9614 - 4{,}024 \cdot 10^{-8} e^{0{,}004521t}, \qquad (IV.66)$$

где t — температура, °C.

После выдержки в течение 12 *ч* при 3273° K исходный карбид $NbC_{0,97}$ превратился в карбид $NbC_{0,843}$ с периодом кристаллической решетки $a_0 = 4{,}45985 \pm 0{,}00026$ Å. Авторы [235] также отмечают, что наличие инертной атмосферы гелия существенно снижает скорость испарения карбида.

Нами [213, 219, 220] испарение карбида ниобия исследовано при 2773—3173° K. Исходные образцы карбида имели состав (вес.%): 88,8 Nb, 11,2 C, что соответствует $NbC_{0,97}$. Примеси Ti, Ta и Si не превышали 0,3%. Анализ на N и O не проводили. Пористость образцов колебалась в пределах 10—12%. Температура плавления исходных образцов соответствовала $3800 \pm 60°$ K.

Для установления характера процесса испарения образцы нагревали в течение различного времени в вакууме при высоких температурах. При этом они теряли от 0,5 до 8,5% исходного веса. После опытов проводили рентгеноструктурный анализ образцов с поверхности и на глубине 1,5—2 *мм*, а также общий химический анализ. Результаты приведены в табл. 74. Данные этой таблицы показывают, что даже при минимальной потере веса образцов состав карбида претерпевает изменения: увеличивается содержание металла. Казалось бы, можно предположить, что при испарении

карбида испаряется только углерод. Однако сопоставление убыли веса за счет испарения образцов и уменьшения содержания углерода в этих же образцах показывает, что с их поверхности испаряется как углерод, так и ниобий. О том, что при температуре выше 2700° K из карбида ниобия испаряются оба компонента, свидетельствуют рентгеноструктурные анализы слоя поверхности и на глубине 1,5—2 *мм*.

Резкое изменение состава карбида происходит при начальном нагреве, когда потеря исходного веса составляет от 0,1 до 0,5%.

Таблица 74

Результаты анализов образцов карбида ниобия [213, 219, 220]

Номер образца	Потеря исходного веса, %	Химический состав, вес. %			Молярное отношение C/Nb	Период кристаллической решетки Å		
		Nb	$C_{общ}$	$C_{своб}$		на поверхности	в объеме	остатка
6A	0,5	87,9	10,1	—	0,89	4,454	—	—
2A	1,55	89,1	9,7	0,1	0,84	4,451	4,455	—
4A	2,23	89,7	10,7	—	0,89	—	—	4,460
7A	2,62	89,1	10,5	—	0,91	4,450	—	—
2K	2,62	88,8	9,8	0,1	0,84	4,451	4,447	4,465
5A	4,20	89,4	8,1	—	0,79	4,445	4,446	—
3A	8,40	88,8	9,8	0,1	0,84	4,445	4,454	4,467

В дальнейшем состав образцов карбида ниобия на поверхности практически не изменяется и близок к $NbC_{0,77}$. Идентификацию составов производили по уравнению зависимости состава карбида ниобия от периода кристаллической решетки [237].

Нам удалось собрать небольшое количество конденсата на кварцевом экране при испарении образцов карбида ниобия. По данным химического анализа, в конденсате содержалось (%): 84 ± 5 Nb и $15{,}4 \pm 5$ $C_{общ}$. Так как количество собранного вещества было мало́, точный химический анализ выполнить не представлялось возможным.

Ввиду значительного отличия состава карбида ниобия от стехиометрического при испарении в вакууме, интересно было проследить зависимость общей скорости испарения от времени (изменения состава твердой фазы). Нагрев образцов при 2800° K в течение 2—3 *ч*, что составляет максимальное время опыта по определению скорости испарения, в пределах ошибок измерения не показал сколько-нибудь заметного изменения последней.

Методика определения скорости испарения была такой же, как и для карбидов металлов IV группы периодической системы элементов. Полученные нами значения общей скорости испарения карбида ниобия приведены в табл. 75. Следует отметить, что общая скорость испарения карбида ниобия на один-два порядка меньше скорости испарения элементов, образующих карбид [25].

Исходя из общности кристаллического и электронного строения монокарбидных фаз металлов IV—V групп периодической системы элементов, можно ожидать, что карбид ниобия при нагреве в вакууме при температурах выше 2500° К будет диссоциировать на элементы. Поскольку состав поверхностного слоя образцов по достижении состава $NbC_{0,77}$ (см. табл. 74) существенно не зависит от продолжительности нагрева, а также принимая во внимание, что общая скорость испарения карбида значительно меньше таковой ниобия и углерода, нами было принято, что как ниобий, так и углерод, образованные в результате диссоциации карбида, переходят в газовую фазу в эквиатомных долях. Тогда процесс испарения карбида ниобия в области температур 2770—3170° К можно представить в виде реакции

$$NbC_{0,77\,тв} \rightleftharpoons Nb_{газ} + 0,77C_{газ}. \quad (IV.67)$$

Таблица 75

Общая скорость испарения (*г/см²·сек*) и „наблюдаемые" давления пара (*атм*) металла и углерода над карбидом ниобия [213, 219, 220]

T, °К	$G_0 \cdot 10^6$	$p_{Nb} \cdot 10^7$	$p_C \cdot 10^7$
2773	0,72	0,55	0,54
2873	2,18	2,14	1,65
2973	6,57	5,21	5,06
3073	20,9	21,2	16,7
3173	56,8	58,6	45,2

Парциальные давления пара ниобия и углерода (см. табл. 75) находили общей скоростью испарения. При этих расчетах принимали, что коэффициент испарения обоих компонентов пара равен единице.

В [223, 238, 239] испарение монокарбидных фаз ниобия при 2470—3070° К выполнено методом Ленгмюра с применением радиоактивных индикаторов. Методика выполнения измерений описана нами при изложении результатов исследования испарения карбида циркония.

Исследование испарения карбидных фаз ниобия, меченных изотопом ^{95}Nb в вакууме 10^{-2} и 10^{-4} *мм рт. ст.* позволило заключить, что в этих условиях происходит активное окисление карбида остаточными глазами в рабочей камере. Установлено, что скорости испарения карбидов $NbC_{0,98}$ и $NbC_{0,72}$ различаются примерно в 5 раз, что находится в соответствии с данными [234]. Автор [234] полагал, что из карбида ниобия испаряется только углерод. Тогда как в работах [223, 238, 239] в конденсате обнаружен радиоактивный ниобий. Отсюда можно заключить, что испарение карбидных фаз ниобия с открытой поверхности при температуре выше 2500° К происходит за счет перехода в пар как металла, так и углерода.

Проведенные авторами [223, 238, 239] исследования характера испарения карбида ниобия в вакууме $4 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* при 2493—3000° К показали, что монокарбид ниобия имеет состав конгруэнтного испарения, близкий к нижней границе области гомогенности, и описывается формулой $NbC_{0,72}$. Температурная зависимость скорости испарения (*г/см²·сек*) конгруэнтно испаряющихся карбидных фаз ниобия, меченных изотопом ^{95}Nb при 2493—2913° К, имеет вид

$$\lg G = (7,94 \pm 0,71) - \frac{38\,600 \pm 1900}{T}. \quad (IV.68)$$

Подробное исследование характера испарения монокарбидных фаз ниобия выполнено в [214, 240, 241]. Методические особенности этих работ описаны нами при рассмотрении системы цирконий — углерод. Для установления составов конгруэнтного испарения авторы использовали шесть составов карбида ниобия от $NbC_{0,985}$ до $NbC_{0,707}$. По данным химического анализа, все образцы, кроме основных компонентов, содержали 0,21—0,25 вес.% N. Измерения выполнены при 2453—3428° К. Конгруэнтный состав устанавливали для каждой данной температуры с использованием образцов, содержащих углерода больше конгруэнтного, так и образцов, менее богатых углеродом. Температурная зависимость составов конгруэнтного испарения монокарбидных фаз ниобия при указанных температурах удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg(1 - x) = 0,13867 - \frac{2222,4}{T}, \quad (IV.69)$$

где x = C/Nb.

Таблица 76

Общая скорость испарения (*г/см²·сек*) конгруэнтно испаряющихся фаз монокарбида ниобия [241]

T,° К	C/Nb	G_0
2482	0,825	$6,0 \cdot 10^{-8}$
2625	0,804	$5,0 \cdot 10^{-7}$
2763	0,784	$3,0 \cdot 10^{-6}$
2944	0,758	$2,5 \cdot 10^{-5}$
3156	0,728	$2,0 \cdot 10^{-4}$
3308	0,707	$9,0 \cdot 10^{-4}$

Интересно отметить, что выход на состав конгруэнтного испарения, например при температуре 2693°К, препаратов с меньшим и большим содержанием углерода, чем описываемый выражением $NbC_{0,793}$, происходит за одно и то же время.

Измерения скорости испарения монокарбидной фазы ниобия шести конгруэнтных составов проведено авторами [241] в области температур 2482—3308° К. В качестве исходного продукта, служившего основой для шихтовки исследованных сплавов, использовали карбид ниобия, который, по данным химического анализа, содержал (вес.%): 88,1 Nb, 11,2 C, 0,13 N и 0,2 примесей, в основном Ti. Результаты измерения общей скорости испарения приведены в табл. 76. Температурная зависимость значений общей скорости испарения (*г/см²·сек*) имеет вид

$$\lg G = 9,4062 - \frac{41\,274}{T}. \quad (IV.70)$$

Результаты рассмотренных работ по исследованию испарения сведены для сравнения на рис. 36. Давления пара ниобия над карбидом вычислены по данным общей скорости испарения работ [234,

239, 241] в предположении, что карбид ниобия при высоких температурах диссоциирует на элементы. При этом полагали, что коэффициенты испарения компонентов пара равны единице. На этом же рисунке приведено парциальное давление пара ниобия над системой $NbC_{0,98}$ — C [7].

Система Ta — C. Состав пара над карбидом тантала не исследован. В [242] определено давление пара углерода над карбидом тантала при 2235—2765° K. Для исследования применяли метод Ленгмюра. Цилиндры, изготовленные из тонкостенной танталовой трубки, науглероживались в течение 2 *ч* при 2600° K. По заключению авторов, рентгеновский анализ подтвердил наличие карбида TaC на поверхности образцов. После предварительного прогрева по изменению веса образцов определяли скорость испарения. Нагрев осуществляли токами высокой частоты. Температуру определяли оптическим пирометром в отверстии крышки карбидизированной трубки. Точность измерения температуры ± 8° K. Авторы [242] полагали, что при нагреве в вакууме карбида тантала с его поверхности испаряется только атомарный углерод. Результаты расчетов давления пара углерода приведены в табл. 77. Интересно отметить, что полученные данные по скорости испарения всего в 10 раз ниже таковых для чистого углерода, измеренных теми же авторами.

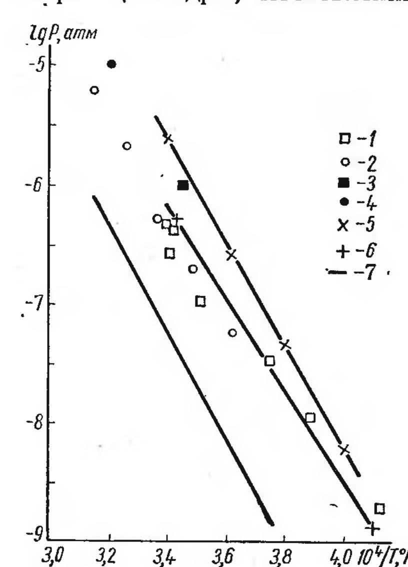


Рис. 36. Парциальные давления пара металла над карбидом ниобия по:
1 — [234]; *2* — [219, 220]; *3* — состав $NbC_{0,748}$ [7]; *4* — состав $NbC_{0,735}$ [7]; *5* — [214]; *6* — [239]; *7* — система $NbC_{0,98}$ — C [7].

По нашему мнению, результаты [242] можно рассматривать только как оценочные. В работе не приведен состав карбида, между тем известно, что при науглероживании металлического тантала обычно образуется смесь карбидов Ta_2C и TaC.

Близкие к данным табл. 77 значения общей скорости испарения монокарбидной фазы тантала получены автором [226] при изучении поведения этого соединения в области температур 2500—3000° K. В [226] использовались горячепрессованные образцы карбида состава $TaC_{0,93}$ с содержанием примесей меньше 1%.

Исследование испарения карбида тантала, близкого к стехиометрическому, методом Ленгмюра проведено в [243]. Авторы цитируемой работы обнаружили, что при нагреве карбид тантала обедняется углеродом вплоть до $TaC_{0,72}$. Как и в работе [242], принималось, что основной компонент пара над карбидом тантала — углерод. Полученные в [243] давления пара (*атм*) углерода удовлетворительно описываются температурной зависимостью

$$\lg P_C = 5,0349 - \frac{32\,336}{T}. \qquad (IV.71)$$

Авторы [243] считают, что тантал из карбида тантала испаряется либо при очень высоких температурах, либо при очень длительных выдержках. Обеднение карбида тантала углеродом в области высоких температур отмечается в [235, 244]. Авторы [235] установили, что карбид тантала, содержащий (вес.%): 93,72 Ta и 6,04 C, в атмосфере гелия при температурах до 3600° K превращается в $TaC_{0,902}$. Температурная зависимость молярного отношения углерода к металлу в карбиде тантала при выдержке 30 *мин* при фиксированной температуре, по данным [235], имеет вид

$$C/Ta = 0,9525 - 1,693 \cdot 10^{-6} e^{0,003081t}, \qquad (IV.72)$$

где t — температура, °C.

Таблица 77

Скорость испарения (*г/см²·сек*) и давление пара (*атм*) углерода над карбидом тантала [242]

T, °K	$G \cdot 10^7$	$P_C \cdot 10^7$
2235	0,0272	0,0084
2390	0,0776	0,0247
2495	0,2489	0,0809
2546	0,7611	0,250
2664	2,585	0,868
2765	6,465	2,213

Интересно отметить, что при 3600° K в течение 8 *ч* нагрева в среде гелия, согласно выполненным в [235] измерениям, карбид тантала, близкий по составу к стехиометрическому, изменяет состав твердой фазы гораздо меньше, чем карбид ниобия, близкий к стехиометрическому составу, в тех же условиях.

В [244] установлено, что при нагреве иголок из карбида тантала при 3300° K в течение более 68 *ч* на поверхности образцов обнаружены мелкие кристаллы, которые, по данным рентгенофазового анализа, идентифицированы как монокарбид тантала с периодом кристаллической решетки 4,430 Å, что соответствует формуле $TaC_{0,7}$.

Исследование испарения карбида тантала выполнено нами [213, 219, 220] в области температур 2973—3373° K. При более низких температурах испарение карбида тантала настолько замедленно, что не удалось получить достаточно воспроизводимых данных. Экспериментальная установка и методика были те же, что и при исследовании испарения карбидов циркония, гафния и ниобия.

Исходный карбид, по данным химического анализа, имел состав (вес.%): 93,3 Ta, 6,2 C, что соответствует соединению $TaC_{0,99}$. Примеси Nb, Zr и $C_{своб}$ не превышали 0,5%. Пористость образцов достигала 6—8%. Температура плавления исходных образцов составляла 4140 ±6 0° K. Так как состав пара над карбидом тантала не исследован, то для установления характера процесса испарения образцы нагревали в течение различного времени при высоких температурах в вакууме. При этом они теряли от 0,1 до 5,5% исходно-

го веса. После опытов проводили рентгеноструктурный анализ слоя на поверхности и глубине 1,5—2 *мм*, а также общий химический анализ остатка образцов после исследования. Как следует из данных химических анализов (табл. 78), общее содержание углерода в образцах уменьшается. Казалось бы, испарение карбида обусловлено, в основном, удалением углерода. Однако, сопоставления убыли веса за счет испарения образцов с изменением содержания углерода показывают, что с поверхности образца карбида испаряются как углерод, так и тантал. Как и в случае карбида ниобия,

Таблица 78

Результаты анализов образцов карбида таитала [213, 219, 220]

Номер образца	Потеря исходного веса, %	Химический анализ, вес. %			Молярное отношение C/Ta	Период кристаллической решетки, Å		
		Ta	$C_{общ}$	$C_{своб}$		на поверхности	в объеме	остатка
6A	0,13	93,0	6,4	0,2	0,99	4,416	—	—
5A	0,35	—	—	—	—	4,417	—	—
7A	0,99	94,3	5,9	—	0,94	—	—	4,447
1A	1,14	94,0	5,8	—	0,93	4,442	—	—
3A	2,49	94,8	5,2	—	0,83	4,412	4,421	—
4A	5,50	94,6	5,1	—	0,82	4,413	4,418	—
Образец после предварительного прогрева	—	94,4	5,8	—	0,93	4,444	4,454	4,454

твердая фаза карбида тантала обедняется углеродом наиболее быстро в период предварительного прогрева. При последующих нагревах состав карбида на поверхности изменяется незначительно и близок к $TaC_{0,71}$. Идентификацию состава карбида на поверхности образцов производили на основании уравнения зависимости молярного отношения C/Ta от периода кристаллической решетки, приведенного в работе [245].

Ввиду значительного отклонения состава карбида при нагреве в вакууме от исходного была исследована зависимость изменения скорости испарения карбида тантала предварительно отожженных образцов от времени при температуре 3200° K. В пределах ошибок измерения в течение 2—3 *ч*, что соответствовало максимальному времени нагрева отдельного образца в опытах по испарению, общая скорость испарения карбида тантала была постоянной.

Полученные нами результаты измерения общей скорости испарения карбида тантала приведены в табл. 79. Необходимо отметить, что общая скорость испарения карбида на один-два порядка ниже таковых металлического тантала и углерода [25].

По аналогии с карбидами циркония, гафния и ниобия, нами при-

нято, что при 2973—3373° K карбид $TaC_{0,71}$ диссоциирует на элементы, которые переходят в пар в эквимолярных долях

$$TaC_{0,71тв} = Ta_{газ} + 0,71C_{газ}. \qquad (IV.73)$$

Расчет парциальных давлений пара тантала и углерода (см. табл. 79) проводили по формуле Ленгмюра на основании данных общей скорости испарения. При этом принимали, что коэффициент испарения обоих компонентов равен единице.

Исследование испарения монокарбидной фазы тантала методом Ленгмюра проведено также в [222, 223]. Для выяснения влияния давления пара остаточных газов на результаты измерения скорости испарения карбида тантала опыты проводили в вакууме 1×10^{-4} и $4 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* Методика исследования была такой же, как и при работе с монокарбидами циркония и ниобия.

Таблица 79

Общая скорость испарения (*г/см²·сек*) и парциальные давления пара (*атм*) тантала и углерода над карбидом тантала * [213, 219, 220]

T, °K	$G \cdot 10^6$	$P_{Ta} \cdot 10^7$	$P_C \cdot 10^7$
2973	1,25	0,97	0,69
3073	4,0	3,14	2,24
3173	6,2	4,95	3,52
3273	22,4	18,2	12,9
3373	122,0	100	71,4

* Приведены средние значения трех-шести измерений.

В условиях низкого вакуума ($1 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.*) авторы [222, 223] измеряли скорость испарения $TaC_{0,91}$, меченного изотопом ^{182}Ta, при 2493—2973° K. Установлено, что на поверхности образцов образуется пленка с низким содержанием углерода, соответствующая эвтектике $Ta + Ta_2C$. Полученные результаты измерения скорости испарения (*г/см²·сек*) удовлетворительно описываются температурной зависимостью

$$\lg G = (1,91 \pm 1,19) - \frac{24\,340 + 318}{T}. \qquad (IV.74)$$

Низкое значение эффективной теплоты процесса испарения указывает на существенное влияние давления пара остаточных газов на процесс испарения.

Исследование испарения карбида тантала в области составов от $TaC_{0,91}$ до $TaC_{0,7}$ в вакууме $4 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* проводили на образцах, меченных радиоактивным углеродом. Авторы [222, 223] установили, что при длительных экспозициях (более 50 *ч*) при 3000° K состав образцов стремится к нижней границе области гомогенности монокарбидной фазы и выравнивается по поперечному сечению образцов. Кроме того, на поверхности образцов, как и в [244], после длительных нагревов (свыше 50 *ч*) при 3000° K обнаружены кристаллы, которые, согласно рентгенофазовому анализу, представляют собой монокарбид тантала состава конгруэнтного испарения. Полученные в [222, 223] данные по скорости испарения

($г/см^2 \cdot сек$) в области температур 2863—3313° К удовлетворительно описываются уравнением

$$\lg G = (7{,}83 \pm 0{,}9)\left(\frac{(42\,204 \pm 2750}{T}\right). \qquad (IV.75)$$

Подробное исследование характера испарения монокарбидной фазы тантала при 2818—3353° К проведено в [214, 246]. Методика выполнения измерений аналогична описанной ранее при рассмотрении данных по системе цирконий — углерод, гафний — углерод и ниобий — углерод.

При нахождении составов конгруэнтного испарения авторы [214, 246] использовали семь сплавов от $TaC_{0,98}$ до $TaC_{0,70}$. Исходный карбид тантала, служивший основой для шихтовки сплавов, имел,

Таблица 80

Общая скорость конгруэнтного испарения ($г/см^2 \cdot сек$) полукарбида тантала [214,246]

T, °К	C/Ta	G_0	T, °К	C/Ta	G_0
3015	0,507	$3{,}25 \cdot 10^{-6}$	3250	0,483	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
3150	0,492	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	3353	0,462	$8{,}8 \cdot 10^{-5}$

по данным химического анализа, состав (вес.%): 93,4 Ta, 6,08 C, 0,17 N, 0,2—0,3 O и 0,12 примесей, состоящих из Ti, Hf, Nb, Fe, Si, Mg.

Данные работы показали, что все исходные составы в области гомогенности монокарбидной фазы при температурах до 3350° К интенсивно обезуглероживаются и конгруэнтное испарение отсутствует. Конгруэнтное испарение карбидной фазы тантала при 2818—3553° К наблюдается для области $TaC_{0,53}$ — $TaC_{0,47}$. Температурная зависимость составов конгруэнтного испарения карбида тантала имеет вид

$$\lg(1 - x) = -0{,}068 - 905{,}1/T, \qquad (IV.76)$$

где x = C/Ta.

Необходимо отметить, что достижение состава конгруэнтного испарения при 2818° К образцов с меньшим содержанием углерода, происходит значительно быстрее, чем для таковых с большим C/Ta.

Результаты авторов [214, 246] о характере испарения карбида тантала при высоких температурах находятся в качественном соответствии с данными работы [247], в которой отмечается, что состав конгруэнтного испарения карбида тантала при высоких температурах лежит в области гомогенности Ta_2C.

Измерения общей скорости испарения конгруэнтно испаряющихся $TaC_{0,507}$, $TaC_{0,403}$ и $TaC_{0,462}$ выполнены авторами [214, 246] в области температур 3015—3353° К. Результаты приведены в табл. 80.

Температурная зависимость общей скорости испарения

($г/см^2 \cdot сек$) (см. табл. 80) полукарбида тантала описывается уравнением

$$\lg G = 8{,}7252 - \frac{42\,854}{T}. \qquad (IV.77)$$

Полученные значения скорости испарения полукарбида тантала всего в 2 раза меньше, чем таковые металлического тантала [25].

Система Cr — C. Состав пара над системой хром — углерод изучали в работах [229, 248, 249]. Автором [248] в газовой фазе над этой системой были зафиксированы ионы Cr^+, CrC^+ и CrC_2^+ при соотношении давлений пара карбидных молекул к металлу $1 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Существование газообразных молекул CrC в дальнейшем [229] не подтвердилось. Авторы [229] исследовали поведение системы хром — углерод при 2083—2176° К масс-спектрометрическим методом. В работе использовали карбид Cr_3C_2, содержащий, по данным спектрального анализа, в качестве основной примеси Al и следы B, Cu, Fe, V, Ni, Si, Ti. Рентгеноструктурный анализ препаратов после измерений показал наличие в твердой фазе Cr_3C_2 и небольшого количества Cr_7C_3.

Испарение системы Cr_3C_2 — графит производили из графитовых ячеек с диаметром отверстия истечения $7{,}6 \cdot 10^{-2}$ *см*. При энергии ионизирующих электронов 20 *эв* были зафиксированы ионы Cr^+ и CrC_2^+. Авторам [229] не удалось определить потенциалы появления карбидных ионов из-за их низкой интенсивности.

В [229] для независимой от давления реакции

$$Cr_{газ} + 2C_{граф} = CrC_{2\,газ}, \qquad (IV.78)$$

по третьему закону термодинамики, на основании измерений интенсивностей ионных токов компонентов пара вычислена теплота процесса (IV.78) $\Delta H_0^0 = 90{,}5 \pm 3{,}8$ *ккал/моль*.

Необходимые для этого значения термодинамических характеристик $Cr_{газ}$ и $C_{граф}$ взяты из [23] и [199] соответственно. Приведенные термодинамические потенциалы газообразного дикарбида хрома были оценены методом статистической термодинамики. Расчеты энергии диссоциации и теплоты атомизации $CrC_{2газ}$ привели авторов [229] к величинам $D_0^0 = 106{,}3 \pm 4{,}3$ и $\Delta H_{\Omega,0}^0 = 248{,}5 \pm$ $\pm\ 3{,}8$ *ккал/моль*. Отметим, что, согласно проведенным измерениям, отношение ионных интенсивностей CrC_2^+ к Cr^+, полученное в [229], было в 10^{-2} — 10^{-3} меньше, чем следует из [248].

Нами [249] исследована газовая фаза и измерено давление пара над карбидами Cr_3C_2, Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$ при 1600—2050° К. В работе использовали порошки карбидов, однофазность которых была установлена рентгеноструктурным анализом. Исходный состав карбидов хрома приведен в табл. 81. Анализов на наличие азота и кислорода не производили.

Состав пара над карбидами хрома определяли на масс-спектрометре МИ-1305. Исходный порошок карбида загружали в танталовую

эффузионную ячейку с диаметром отверстия истечения 0,08 ± ± 0,02 *мм*. Масс-спектры снимали при энергии ионизирующих электронов 40; 24 и 13,5 *эв*.

В области температур 1500—1900° К в парах над Cr_3C_2 с точностью до 1 : 5000 были обнаружены только ионы Cr^+ с отношением ионной распространенности Cr^+_{52}/Cr^+_{53} = 8,725. С той же точностью в парах над $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 при температурах 1400—1670° К и 1450—1700° К соответственно также обнаружены только ионы атомарного хрома. Рентгеноструктурным анализом установлено, что после нагрева в вакууме порошков $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 остаток содержит, кроме основного карбида, еще и второй карбид—Cr_7C_3 и Cr_3C_2 соответственно. Фазовый состав карбида Cr_3C_2 не изменяется от времени нагрева. То, что нами не были обнаружены, в отличие от работ [229, 248], газообразные карбидные молекулы, обусловлено тем, что измерения мы проводили при существенно более низких температурах.

Таблица 81

Химический состав карбидов хрома (вес. %)

Карбид	Cr	$C_{общ}$	$C_{своб}$
$Cr_{23}C_6$	93,7	5,1	0,1
Cr_7C_3	90,3	9,6	0,4
Cr_3C_2	86,3	13,5	0,2

Изложенное позволяет заключить, что карбиды хрома в области температур 1400—1900° К диссоциируют. Как показывают рентгеновские анализы, процесс испарения карбидов хрома носит ступенчатый характер, т. е. наиболее богатый металлом карбид диспропорционирует на карбид с меньшим содержанием хрома и газообразный металл. И только Cr_3C_2 диссоциирует на составные элементы. Тогда реакции испарения карбидов хрома можно представить в виде

$$^1/_9Cr_{23}C_{6\,тв} = {^2/_9}Cr_7C_{3\,тв} + Cr_{газ}, \qquad (IV.79)$$

$$^2/_5Cr_7C_{3\,тв} = {^3/_5}Cr_3C_{2\,тв} + Cr_{газ}, \qquad (IV.80)$$

$$^1/_3Cr_3C_{2\,тв} = {^2/_3}C_{тв} + Cr_{газ}. \qquad (IV.81)$$

Каждая из реакций дает равновесное давление пара хрома P_{Cr}, зависящее только от температуры до тех пор, пока состав твердой фазы постоянен.

Давление пара над карбидами хрома измеряли на высокотемпературной вакуумной установке, схема рабочей камеры которой показана на рис. 37.

Температуру эффузионных ячеек измеряли оптическим пирометром ОМП-19 через смотровое окно и отверстия в термозащитных экранах в углублении, высверленном в стенке испарителя. Излучение этого отверстия (отношение диаметра к глубине сверления 1 : 3) принимали равным излучению абсолютного черного тела. Абсолютная погрешность в измерении температуры не превышала ± 15°, в то время как разность температур в небольшой области

определяли с точностью ± 5°. При температурах 2300—2500° К рабочий вакуум в камере был не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.*

Возможность применения созданной установки для исследования испарения тугоплавких соединений была проверена на испарении золота. В работе использовали графитовые эффузионные ячейки с площадью отверстия истечения a = 0,3386 *мм*². После достижения высокого вакуума в камере и заданной температуры в печи предварительно прогретую и взвешенную эффузионную ячейку с золотом вводили внутрь нагревателя. В течение первых 3—5 *мин* происходило выравнивание температуры испарителя и печи. В это время непрерывно измеряли температуру эффузионной ячейки микропирометром. Время опыта отсчитывали с момента, когда температура испарителя становилась равной таковой печи. Для контроля регулирования температуры каждые 10 и 20 *мин* (при длительности опыта свыше 2 *ч*) проводили измерения ОМП-019. После нагрева при постоянной температуре, поддерживаемой в пределах ±10°, испаритель помещали в шлюз, где он остывал 1 *ч* в высоком вакууме, а затем 25—30 *мин* — в сухом очищенном воздухе. Остывшую эффузионную ячейку извлекали из шлюза и взвешивали.

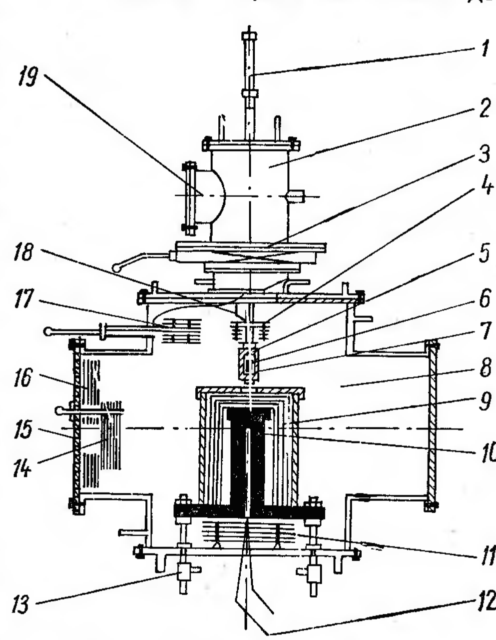


Рис. 37. Схема рабочей камеры установки для измерения скорости испарения периодическим взвешиванием:

1 — молибденовый шток; *2* — малая рабочая камера; *3* — вакуумный клапан шлюза; *4* — молибденовые экраны; *5* — графитовый держатель; *6* — образец (или эффузионная ячейка); *7* — загрузочное окно держателя; *8* — корпус камеры; *9* — вертикальные экраны; *10* — нагреватель; *11* — нижние экраны; *12* — термопара; *13* — медный токоподвод; *14* — шторка смотрового окна; *15* — смотровое окно; *16* — экраны передней крышки; *17* — боковые экраны; *18* — вольфрамовый крючок; *19* — загрузочный фланец шлюза.

Скорость испарения определяли по формуле

$$G = \Delta m / aK\tau, \qquad (IV.82)$$

где Δm — потеря веса ячейки. Давление пара рассчитывали по формуле Герца — Кнудсена.

Измерения давления пара золота выполнены при температуре 1673—1973° К. Полученные данные как по абсолютному значению давления, так и по теплоте сублимации золота ($\Delta H^0_{S,298}$ =

= 87,2 ± 1,5 *ккал/моль*) находятся в удовлетворительном соответствии с наиболее надежными измерениями этих величин [55].

При исследовании испарения карбидов хрома использовали эффузионные ячейки (внутренний диаметр 8 *мм*, высота 8 *мм*) и диафрагмы (толщина 0,1 ± 0,03 *мм*), изготовленные из молибдена высокой чистоты. Испарительный стакан и диафрагму заключали в графитовую оболочку. При соединении графитовой крышки с графитовым стаканом острую верхнюю кромку молибденового испарителя врезали в диафрагму, чем обеспечивалось надежное уплотнение.

Таблица 82

Результаты исследования испарения $Cr_{23}C_6$ [248]

T, °K	$P_{Cr} \cdot 10^6$, *атм*	ΔH^0_{298}, *ккал/моль*
$a = 0{,}03466$ *см*², $K = 0{,}905$		
1600	1,22	98,7
1600	0,78	100,1
1650	1,63	100,7
1650	2,37	99,5
1650	2,25	99,6
1800	24,96	99,6
1800	20,25	100,2
1800	27,08	99,4
1800	23,78	99,9
1800	28,02	99,3
$a = 0{,}00196$ *см*², $K = 0{,}769$		
1700	7,12	98,6
1800	29,32	99,0

Поскольку скорость испарения карбидов определяли по изменению веса испарительной камеры, то предварительные опыты при температурах 1600—2050° K проводили с пустой ячейкой с отверстием и без него и с эффузионной ячейкой без отверстия, содержащей исследуемый карбид. Как оказалось, при указанных температурах нет необходимости вводить поправки в изменение веса испарителя за счет испарения материала ячейки и утечки паров через неплотности. В предварительных опытах с ячейками, содержащими исследуемый карбид, было установлено, что изменение веса испарителя после нагрева свыше 2,5—3 *ч* при постоянной температуре систематически уменьшается. После перемешивания порошка в эффузионной ячейке изменение веса восстанавливалось до первоначального значения. Поэтому в опытах по определению давления пара после каждого нагрева порошок в испарителе тщательно перемешивали.

Результаты расчета давления пара хрома над системами $Cr_{23}C_6$ — Cr_7C_3; Cr_7C_3 — Cr_3C_2; Cr_3C_2 — C представлены в табл. 82—84. Как можно видеть из таблиц, давление пара хрома практически не зависит от площади эффузионного отверстия, что указывает на то, что внутри испарительных ячеек были достигнуты условия, близкие к равновесию твердая фаза — пар.

Необходимо отметить, что при добавлении в эффузионную ячейку, содержащую Cr_3C_2, графита, давление пара в пределах ошибки измерения оставалось постоянным.

На основании величин давления пара по третьему закону термодинамики определены стандартные теплоты (табл. 82—84) реак-

ций (IV.79) — (IV.81). Необходимые для этих расчетов значения приведенных термодинамических потенциалов хрома в газообразном состоянии и углерода взяты соответственно из [21, 22], а для карбидов хрома в конденсированном состоянии рассчитаны по данным работы [172].

Полученные нами значения давления пара над системой Cr_3C_2 — графит удовлетворительно согласуются с результатами [250]. Авторами [250] выполнено исследование испарения Cr_3C_2 в области температур 1908—2237° K. Опыты проводили по методу Кнудсена. Эффузионную ячейку, изготовленную из чистого графита, загружали гранулированным Cr_3C_2, приготовленным нагреванием чистого хрома в графитовом тигле в вакууме. Затем камеры помещали в реактор и дегазировали в течение 3—4 *ч* при температуре 2500° K. Печь охлаждали, и в систему впускали чистый аргон. Ячейку взвешивали, вновь помещали в печь и быстро нагревали до заданной температуры.

Таблица 83

Результаты исследования испарения карбида Cr_7C_3 [249]

T, °K	$P_{Cr} \cdot 10^6$, *атм*	ΔH^0_{298}, *ккал/моль*
$a = 0{,}00784$ *см*², $K = 0{,}769$		
1600	0,13	97,2
1700	0,63	98,7
1800	1,71	100,9
1900	5,27	102,1
1900	4,14	103,0
1900	4,89	102,4
$a = 0{,}00196$ *см*², $K = 0{,}769$		
1700	0,40	100,2
1800	2,32	99,9
1800	1,95	100,5
1800	2,20	100,0

Выдержка при температуре опыта, поддерживающейся постоянной в пределах ± 5°, составляла от 2 до 8 *ч*. После быстрого взвешивания для нахождения потери веса второй опыт проводили аналогичным образом, но Cr_3C_2 загружали в камеру, не имеющую отверстия. При этом определяли потери веса за счет диффузии паров хрома через стенки графитовой ячейки. Разность в потере веса ячейки в первом и втором опытах приравнивалась к количеству газообразного хрома.

Анализ карбида хрома после опытов показал, что в пределах ошибки измерения атомное отношение хрома к углероду 3 : 2. Принимая, что процесс испарения Cr_3C_2 идет в соответствии с реакцией (IV.81), авторы [250] на основании изменения веса эффузионных ячеек вычислили скорость испарения карбида и давление пара хрома над системой Cr_3C_2 — C (табл. 85). Отметим, что равновесие между газовой и твердыми фазами авторами [250] наблюдалось только при площади отверстия истечения меньше 1 *мм*². Температурная зависимость давления пара хрома (*атм*) над твердым Cr_3C_2 описывается уравнением

$$\lg P_{Cr} = 6{,}525 - \frac{21\,194}{T}. \qquad (IV.83)$$

Поскольку измерения в [250] были проведены при сравнительно низких температурах, испарением чистого углерода можно пренебречь. Поэтому результаты авторов [250], по нашему мнению, заслуживают доверия.

Испарение карбида хрома предельного состава исследовано также в [251] при 1400—1600° К. Для опытов применяли дифференциальный метод Кнудсена. Карбид Cr_3C_2 получали в молибденовой ячейке взаимодействием хрома (меченного ^{51}Cr) с графитом при 1900° К. Скорость испарения определяли по активности конденсата, собранного на мишенях. Полагая, что давление пара пропорционально активности конденсата, автор работы [251], сопоставляя результаты по испарению чистого хрома и карбида хрома, получил для изобарного потенциала образования (*ккал/моль*) карбида хрома из твердых компонентов уравнение

$$\Delta G_T^0 = 8200 - 7{,}07T. \qquad \text{(IV.84)}$$

Таблица 84

Результаты исследования испарения карбида Cr_3C_2 [249]

T, °K	$P_{Cr} \cdot 10^5$, *атм*	ΔH^0_{298}, *ккал/моль*
$a = 0{,}00784$ *см*², $K = 0{,}769$		
1800	0,83	101,7
1900	2,93	102,3
1900	3,72	98,2
1950	4,32	103,5
·2000	9,09	103,1
$a = 0{,}00196$ *см*², $K = 0{,}769$		
1850	2,30	100,5
1900	2,51	102,9
1900	1,84	104,1
2050	10,95	104,8

Таблица 85

Скорость испарения (*г/см²·сек*) карбида ($aK = 0{,}388 \cdot 10^{-2}$ *см²*) и давление пара (*атм*) хрома над системой Cr_3C_2—C [250]

T, °K	$G \cdot 10^6$	$P_{Cr} \cdot 10^4$
1908	1,10	0,30
1944	1,28	0,35
1996	2,55	0,71
2001	3,25	0,91
2043	8,53 *	1,83
2043	5,15	1,60
2043	6,05	1,71
2095	9,30	2,66
2142	16,52 **	3,68
2168	25,4 *	5,60
2189	27,75 *	6,15
2237	31,6	9,35

* $aK = 0{,}343 \cdot 10^{-2}$ *см²*.
** $aK = 0{,}705 \cdot 10^{-2}$ *см²*.

Данные по давлению пара хрома над изучаемым препаратом в работе [251] не приведены.

Система Mo — C. Состав пара, характер и скорость испарения карбида молибдена Mo_2C изучены в [252] в области температур 2125—2300° К.

Состав пара над карбидом $MoC_{0,49}$ при 2300° К исследован масс-спектрометрическим методом. В спектре масс от 100 до 250 *атм* газообразных молекул Mo_xC_y не обнаружено. По крайней мере их концентрация не превышала 2%.

Таким образом, из данных [252] можно заключить, что при температурах порядка 2300° К карбид $MoC_{0,49}$ диссоциирует на элементы

$$MoC_{0,49\ тв} = Mo_{газ} + 0{,}49C_{газ}. \qquad \text{(IV.85)}$$

Для изучения характера испарения автор [252] нагревал образцы полукарбида молибдена с молярным отношением C/Mo от 0,44 до 0,59 в интервале 2250—2300° К. При испарении образцов до 32% установлено (рис. 38), что независимо от начального содержания углерода, состав конгруэнтного испарения соответствует $MoC_{0,49}$.

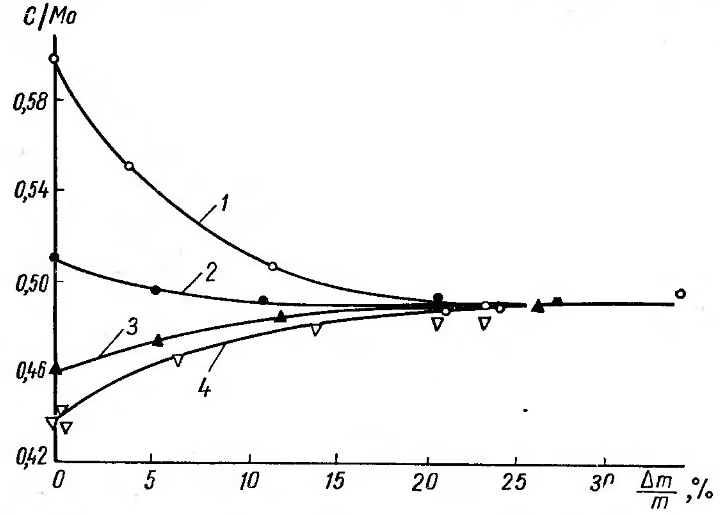


Рис. 38. Зависимость состава твердой фазы полукарбида молибдена от количества испарившегося вещества:
1 — $MoC_{0,595}$; 2 — $MoC_{0,508}$, 3 — $MoC_{0,46}$, 4 — $MoC_{0,44}$.

Измерения общей скорости испарения при 2100—2550° К выполнены методом Ленгмюра, с использованием помещенных в вакуум весов. Для составов $MoC_{0,492}$, $MoC_{0,475}$ и $MoC_{0,43}$ полученные значения общей скорости испарения (*г/см²·сек*) удовлетворительно описываются уравнениями

$$MoC_{0,492}: \lg G = 7{,}882 \pm 0{,}139 - \frac{33\,710 \pm 330}{T}, \qquad \text{(IV.86)}$$

$$MoC_{0,475}: \lg G = 7{,}481 \pm 0{,}128 - \frac{32\,620 \pm 240}{T}, \qquad \text{(IV.87)}$$

$$MoC_{0,43}: \lg G = 6{,}677 \pm 0{,}255 - \frac{30\,400 \pm 580}{T}. \qquad \text{(IV.88)}$$

Следует отметить, что молярное отношение C/Mo исследуемых образцов за весь период определения скорости испарения осталось близким к исходному (0,460, 0,477 и 0,44), хотя суммарное время проведения экспериментов достигало десятков часов.

Вычисленные автором [252] парциальные давления пара (*атм*) металла и углерода в соответствии с реакцией (IV.85), в

предположении равенства единице коэффициентов испарения имеют вид

$$\lg P_{Mo} = 7,112 \pm 0,139 - \frac{34\,200 \pm 330}{T}, \qquad (IV.89)$$

$$\lg P_C = 6,351 \pm 0,139 - \frac{34\,200 \pm 330}{T}. \qquad (IV.90)$$

Оценка стандартной теплоты реакции диссоциации (IV.85), по второму и третьему законам термодинамики, на основании полученных данных по давлению пара (IV.89, IV.90) привела к значениям 239 ± 2,4 и 246,1 ± 0,4 *ккал/моль*. Необходимые для вычислений значения термодинамических характеристик элементов взяты из [21], а для полукарбида молибдена они были оценены методом сравнения. Отметим, что, по оценке автора [252], S^0_{298} ($MoC_{0,49}$) = 7,96 э. е.

Таблица 86

Скорость испарения (*г/см²·сек*) и давление пара (*атм*) углерода над карбидом вольфрама [242]

T, °K	$G \cdot 10^7$	$P_C \cdot 10^7$
2256	0,0924	0,0286
2406	1,312	0,419
2743	35,57	12,13
2756	24,90	8,51

Система W—C. Состав пара над карбидом вольфрама не изучен. В [242] исследовано испарение карбидов вольфрама методом Ленгмюра в интервале 2256—2756° К. Образцы получали науглероживанием цилиндров из вольфрамовой жести при 2350° К в течение 2 *ч*. Рентгеновским анализом установлено, что на поверхности образуется смесь карбидов WC и W_2C. Методика проведения опытов описана ранее при рассмотрении системы тантал — углерод.

По мнению авторов [242], при нагреве в вакууме при температурах до 2750° К с поверхности карбидов вольфрама испаряется атомарный углерод, коэффициент испарения которого равен единице. Отметим, что результаты по скорости испарения карбидов вольфрама в пределах ошибок измерений соизмеримы со скоростью испарения чистого углерода, определенной в [242] в тех же условиях (табл. 86). К сожалению, авторы [242] не указывают, к какому составу твердой фазы относятся полученные ими результаты давления пара.

На преимущественное испарение углерода из карбида WC указывается также в [210, 253, 254]. Авторы [253, 254] отмечают, что при 2700° К происходит быстрое испарение углерода из WC и на поверхности последнего образуется слой W_2C.

В [210] при измерении скорости испарения карбида WC методом Ленгмюра получены данные, хорошо согласующиеся с результатами работы [242] как по характеру испарения карбида, так и по абсолютным величинам скорости испарения и давления пара.

Автор [223] исследовал испарение монокарбидной фазы вольфрама, меченной радиоактивным углеродом, методом Ленгмюра в вакууме $4 \cdot 10^{-7}$ *торр*. Установлено, что в области температур

2248—2923° К монокарбид вольфрама теряет преимущественно углерод и последовательно переходит в двухфазную область W + + W_2C. Конгруэнтное испарение карбида вольфрама не наблюдалось. Скорость испарения (*г/см²·сек*) углерода из карбида вольфрама, по данным [223], удовлетворительно описывается температурной зависимостью

$$\lg G = (6,317 \pm 0,571) - \frac{34\,310 + 1430}{T}. \qquad (IV.91)$$

Характерной особенностью рассмотренных работ по изучению поведения карбидных фаз вольфрама в вакууме является то, что найденные на основании температурных зависимостей давления пара углерода теплоты процессов испарения, как правило, на 30—40 *ккал* меньше теплоты сублимации углерода [25]. Видимо, это связано с тем, что при высоких температурах WC диссоциирует не на элементы, а на карбид W_2C, т. е. процесс перехода в пар углерода можно представить в виде реакции

$$WC_{тв} = W_2C_{тв} + C_{газ}. \qquad (IV.92)$$

При испарении с открытой поверхности из-за отсутствия над твердой фазой равновесного пара, образованный в результате диссоциации WC, карбид W_2C начинает диссоциировать на составные элементы, а так как скорость испарения вольфрама значительно меньше, чем у углерода [25], то на поверхности образцов должен накапливаться металл.

Система Mn — C. Состав пара над карбидами марганца не изучен. Подробное исследование испарения карбида Mn_7C_3 выполнено эффузионным методом Кнудсена в области температур 1073—1223° К авторами [255].

Исходный карбид получали синтезом из марганца, содержащего (вес.%): около 0,05 Fe и по 0,002 Cu, Pb и Ni, и пудры графита спектральной чистоты, при нагреве в течение 20 *ч* при 1600° К в эффузионной ячейке без отверстия. Рентгеновский анализ показал, что в продукте взаимодействия содержится только Mn_7C_3.

Испарение изучаемого препарата проводили из графитовых и изготовленных из окиси циркония эффузионных ячеек с площадью отверстия истечения $8,36 \cdot 10^{-3}$, $1,315 \cdot 10^{-2}$ и $2,119 \cdot 10^{-2}$ *см²*. Поскольку состав пара над системой Mn_7C_3 — графит не исследован, то авторы [255] провели специальные опыты по сбору и анализу конденсата, которые убедительно показали, что в газовой фазе над изучаемой системой находятся только атомы металла, т. е. при нагреве Mn_7C_3 происходит процесс

$$Mn_7C_{3\,тв} = 7Mn_{газ} + 3C_{граф}. \qquad (IV.93)$$

Вычисленные по формуле Герца — Кнудсена на основании изменения веса графитовых испарителей значения давлений пара марганца над системой Mn_7C_3 — C приведены в табл. 87. Отметим, что в расчеты давления пара вводили поправки, согласно [49], на неравновесность наблюдаемого процесса.

По данным [255], температурная зависимость значений давления пара (*атм*) удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg P_{Mn} = 6{,}07 - \frac{14\,290}{T}. \qquad (IV.94)$$

Полученные [255] количественные результаты исследования испарения системы карбид марганца — графит, по нашему мнению, достаточно надежные.

Система Ru — C. Состав пара над системой исследован масс-спектрометрическим методом в области температур 2084—2184° К в [256].

Таблица 87

Давление пара марганца над системой Mn_7C_3 — графит [255]

T°, К	Площадь отверстия, *см²*	$P_{Mn}\cdot 10^6$, *атм*
1082	0,01315	0,07
1128	0,01315	0,257
1160	0,01315	0,51
1182	0,01315	0,94
1208	0,01315	1,69
1224	0,00836	2,28
1226	0,01315	2,65
1226	0,01315	2,60
1228	0,02119	2,62
1228	0,02119	2,66
1228	0,00836	2,78 *
1229	0,00836	2,89 *
1229	0,00836	2,85 *

* Испарители из окиси циркония.

В качестве источника пара авторы [256] использовали графитовую эффузионную ячейку, содержащую рутений, предварительно нагретый в ней до сверления отверстия истечения. Опыты проводили с испарителями с диаметром отверстия истечения 1,5 *мм*.

При энергии ионизирующих электронов 70 *эв* в газовой фазе над системой рутений — углерод зафиксированы ионы Ru^+ и RuC^+. Потенциалы появления этих ионов и температурную зависимость отношения парциальных давлений пара над системой установить не удалось, так как интенсивности ионных токов основных компонентов пара были весьма низкими. Оценив методами статистической физики приведенные термодинамические потенциалы $RuC_{газ}$ и используя термодинамические характеристики [24] участников реакции

$$Ru_{газ} + C_{граф} = RuC_{газ}, \qquad (IV.95)$$

авторы [256], по третьему закону термодинамики, вычислили теплоту процесса (IV.95), которая оказалась равной 18,6 ± ± 0,8 *ккал/моль*. Оценка энергии диссоциации $RuC_{газ}$ привела к значению 151 ± 3 *ккал/моль*.

Система Ir — C. Состав пара над системой исследован масс-спектрометрическим методом в области температур 2232—2480° К в [256].

Источником пара служила графитовая эффузионная ячейка, содержащая иридий, предварительно нагретый в испарителе без отверстия. Как отмечается в [257], активное взаимодействие этого металла с углеродом наблюдается при температурах порядка 2300° К.

Авторы [256] в предварительных опытах наблюдали существенное понижение парциального давления пара иридия (в 100 раз), что может служить подтверждением заключения [257].

При энергии ионизирующих электронов 70 *эв* и использовании графитовых испарителей с диаметром отверстия истечения 1,5 *мм* в газовой фазе над изучаемой системой были зарегистрированы ионы Ir^+ и IrC^+. Оценка потенциалов появления этих ионов привела к значениям 9,4 ± 1 и 9,5 ± 1 *эв* соответственно.

На основании измерений интенсивностей ионных токов авторами [256] была получена температурная зависимость отношения парциальных давлений пара основных газовых компонент над системой иридий — углерод

$$\lg (P_{IrC}/P_{Ir}) = 1{,}285 \pm 0{,}286 - \frac{3670 \pm 670}{T}. \qquad (IV.96)$$

Используя данные по парциальным давлениям пара, в [256] для реакции

$$Ir_{газ} + C_{граф} = IrC_{газ}, \qquad (IV.97)$$

по второму и третьему законам термодинамики, проведен расчет стандартного теплового эффекта. Необходимые для вычисления термодинамические характеристики элементов взяты из [24], а для $IrC_{газ}$ они были оценены по обычной методике [164]. Получены значения $\Delta H_0^0 = 21{,}8 \pm 3{,}5$ (II закон) и $\Delta H_0^0 = 21{,}2 \pm 3{,}0$ *ккал/моль* (III закон).

Оценка энергии диссоциации $IrC_{газ}$ на основании теплоты реакции (IV.97), найденной по третьему закону, привела к величине 148,4 ± 3,0 *ккал/моль*.

Система La — C. Впервые состав пара над системой дикарбид лантана — графит был исследован масс-спектрометрическим методом в работе [164]. Испарение карбида, полученного синтезом из элементов высокой чистоты, проводили из графитовых испарителей. Температуру графитовых эффузионных ячеек измеряли оптическим пирометром.

При температуре 2500° К и энергии ионизирующих электронов 30 *эв* в парах были зафиксированы ионы La^+ и LaC_2^+ с отношением интенсивностей ионных токов 1 : 16, т. е. установлено, что основные компоненты пара над изучаемой системой — атомы металла и молекулы дикарбида. Измерения интенсивностей ионных токов компонентов пара в области температур 2200—2500° К привели к температурной зависимости константы равновесия процесса испарения, описываемой уравнением

$$\lg K_p = \left(\lg \frac{P_{LaC_2}}{P_{La}}\right) = 3{,}26 - \frac{8600}{T}. \qquad (IV.98)$$

Оценка на основании экспериментальных данных энергии диссоциации $LaC_{2газ}$, по второму и третьему законам термодинамики, приводит к значениям 152 и 159 *ккал/моль* соответственно. Близкие к этим величинам для энергии диссоциации LaC_2 найдены в [259,

260]. Авторы [259] при масс-спектрометрическом исследовании реакций

$$LaC_{2тв} = La_{газ} + 2C_{граф}, \quad (IV.99)$$

$$LaC_{2тв} = LaC_{2газ}, \quad (IV.100)$$

для средней температуры интервала исследований 2200° K получили значения $129,6 \pm 3,5$ и $161 \pm 2,9$ *ккал/моль* соответственно, что приводит к D^0_{298} $LaC_{газ}$ $= 163 \pm 5$ *ккал/моль*.

В [260] энергию диссоциации определяли при изучении реакции

$$CeC_{2газ} + La_{газ} = LaC_{2газ} + Ce_{газ} \quad (IV.101)$$

с использованием времяпролетного масс-спектрометра. Исходные металлы имели чистоту около 99,9, а графит — 99,999%. Испарение проводилось из молибденовых и танталовых эффузионных ячеек, футерованных графитом. Энергия ионизирующих электронов составляла 25 *эв*. Теплоту реакции (IV.101) вычисляли по второму и третьему законам термодинамики на основании измерений константы равновесия и оцененных авторами [260] приведенных термодинамических потенциалов участников реакции. Используя значения $2,2 \pm 3,0$ (II закон) и $2,7 \pm 2,6$ *ккал/моль* (III закон) совместно с значением D^0_0 $CeC_2 = 162 \pm 2$ *ккал/моль* [262], авторы [260] получили D^0_0 $LaC_2 = 160 \pm 3$ *ккал/моль*.

Состав пара над системой лантан — углерод исследовали в области 2267—2600° K масс-спектрометрическим методом авторы [263]. Использованный дикарбид получали нагревом смеси графитовой пудры (чистота 99,995%) и лантана (чистота 99,9%) внутри графитовой эффузионной ячейки при 2300° K. Опыты проводили на двухфокусном масс-спектрометре с разрешающей способностью около 2000. Температуру испарителей измеряли оптическим микропирометром.

При энергии ионизирующих электронов 30 *эв* в газовой фазе над изучаемой системой были зафиксированы ионы C_3^+, La^+, LaC_3^+, LaC_4^+, LaC^+, LaO^+, LaC_2^+, а также ионы фторидов лантана. Идентификация природы образования указанных ионов показала, что в равновесии с системой лантан — углерод находится газовая фаза, состоящая из $La_{газ}$, $LaC_{2газ}$, $LaC_{3газ}$ и $LaC_{4газ}$. Установленные потенциалы появления ионов основных компонентов пара соответственно равны: 5,61; $5,4 \pm 0,3$; $6,8 \pm 0,5$ и $4,7 \pm 0,5$ *эв*.

Температурные зависимости соотношений ионных интенсивностей основных компонентов пара над изучаемой системой описываются уравнениями

$$\lg (I_{LaC_2^+}/I_{La^+}) = (2,649 \pm 0,054) - \frac{7197 \pm 133}{T}, \quad (IV.102)$$

$$\lg (I_{LaC_4^+}/I_{La^+}) = (4,83 \pm 0,133) - \frac{16\,750 \pm 330}{T}, \quad (IV.103)$$

$$\lg (I_{LaC_3^+}/I_{La^+}) = (4,424 \pm 0,391) - \frac{18\,140 \pm 980}{T}. \quad (IV.104)$$

На основании выражений (IV.102) — (IV.104) и температурных зависимостей ионных токов La^+ и LaC_2^+, по второму закону термодинамики, были определены теплоты реакций (IV.99) — (IV.100) и независимых от давления процессов

$$La_{газ} + 2C_{граф} = LaC_{2газ}, \quad (IV.105)$$

$$La_{газ} + 3C_{граф} = LaC_{3газ}, \quad (IV.106)$$

$$La_{газ} + 4C_{граф} = LaC_{4газ}. \quad (IV.107)$$

Получены значения ΔH^0_0: $125 \pm 5,6$; 149, $3 \pm 6,9$; $38,6 \pm 1,8$; $88,2 \pm 7,4$ и $80,8 \pm 3,7$ *ккал/моль* соответственно. Оценка этих величин, по третьему закону термодинамики, для реакций (IV.99—IV.100, IV.105, IV.106) привела к значениям $116,9 \pm 5,3$; $155,8 \pm 5,3$; $38,9 \pm 5,3$ и $76,0 \pm 5,3$ *ккал/моль* соответственно. Необходимые для этого термодинамические характеристики элементов взяты из работ [24, 199], а для газообразных карбидов они были оценены по методике [164]. Значения $\Delta H^0_{2193} - H^0_0$ для $LaC_{3газ}$ нашли как среднее теплосодержания $LaC_{2газ}$ и $LaC_{4газ}$. Удовлетворительное соответствие теплот реакций, вычисленных по второму и третьему законам термодинамики, указывает на надежность количественных результатов работы [263].

В работе [263] оценены энергии диссоциации и теплоты атомизации карбидных молекул над системой лантан — углерод: LaC_2 — — $D^0_0 = 159,5 \pm 1,9$, $\Delta H^0_{\Omega,0} = 300,2 \pm 1,9$; LaC_3 — $D^0_0 = 420,1 \pm 7,4$; LaC_4 — $D^0_0 = 317,4 \pm 3,8$, $\Delta H^0_{\Omega,0} = 597,1 \pm 3,8$ *ккал/моль*.

Необходимо отметить, что в [263] сделана попытка определения парциальных давлений пара над изучаемой системой. Использование в качестве значений эталона «эффективных» давлений пара (*атм*) [261] привело к следующим зависимостям

$$\lg P_{La} = (5,152 \pm 0,140) - \frac{26\,060 \pm 310}{T}, \quad (IV.108)$$

$$\lg P_{LaC_2} = (7,803 \pm 0,140) - \frac{33\,270 \pm 310}{T}, \quad (IV.109)$$

$$\lg P_{LaC_3} = (9,547 \pm 0,439) - \frac{44\,140 \pm 1090}{T}, \quad (IV.110)$$

$$\lg P_{LaC_4} = (10,057 \pm 0,190) - \frac{43\,010 \pm 460}{T}. \quad (IV.111)$$

В [261] исследование испарения системы дикарбид лантана — углерод выполнено дифференциальным вариантом эффузионного метода Кнудсена [264] в интервале температур 1923—2273° K. Использованный дикарбид был получен синтезом из лантана (99,8%) и спектрально-чистого углерода в предварительно прокарбидизированном молибденовом контейнере и соответствовал формульному выражению, близкому к LaC_2.

Препараты испаряли из вольфрамовых (площадь отверстия истечения $2{,}84 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ *см*²) и футерованных графитом (площадь отверстия истечения $3{,}19 \cdot 10^{-2}$ *см*²) эффузионных ячеек. Какого-либо влияния параметров испарителя на величину давления пара обнаружено не было. Температурная зависимость общего, давления пара лантана (*атм*) над изучаемой системой описывается уравнением

$$\lg P_{\Sigma} = (5{,}8 \pm 0{,}4) - \frac{27\,300 \pm 850}{T}. \qquad \text{(IV.112)}$$

Парциальные давления пара $La_{газ}$ и LaC_2 газ вычисляли по уравнению (IV.102).

Оценив термодинамические характеристики участников реакций (IV.99, IV.100), авторы [261] вычисляли теплоты процессов по второму и третьему законам термодинамики. Полученные величины соответственно равны 122 и 117,6 *ккал/моль* для (IV.99) и 167 и 156,8 *ккал/моль* для (IV.100). Оценка энергии диссоциации $LaC_{2газ}$ приводит соответственно к 152 и 158 *ккал/моль*. Полученные в [261] значения теплот реакций сублимации и диссоциации представляются заниженными.

Система Се — С. Состав пара над системой исследован масс-спектрометрическим методом авторами [262, 265—267].

В работах [262, 265] при 1990—2300° К изучали равновесие твердой и газообразной фаз над системой дикарбид церия — углерод. Карбид, полученный синтезом из церия (99,9%) и спектрально чистого графита, испаряли из графитовой эффузионной ячейки с диаметром отверстия истечения 1 *мм*. Температуру измеряли оптическим пирометром.

При энергии ионизирующих электронов 30 *эв* в газовой фазе обнаружены ионы Ce^+, CeC_2^+ и CeC_4^+. Компоненты пара были идентифицированы по их массам, изотопной распространенности и потенциалам появления. При калибровке шкалы энергий электронов по серебру потенциалы появления указанных ионов оказались равными $5{,}6 \pm 0{,}5$, $5{,}6 \pm 0{,}5$ и $6{,}2 \pm 0{,}5$ *эв* соответственно.

Оценка парциальных давлений (*атм*) основных компонентов пара над изучаемой системой привела к температурным зависимостям:

$$\lg P_{Ce} = (5{,}49 \pm 0{,}34) - \frac{25\,100 \pm 720}{T}, \qquad \text{(IV.113)}$$

$$\lg P_{CeC_2} = (8{,}21 \pm 0{,}35) - \frac{31\,800 \pm 760}{T}, \qquad \text{(IV.114)}$$

$$\lg P_{CeC_4} = (9{,}6 \pm 2{,}2) - \frac{38800 \pm 5000}{T}. \qquad \text{(IV.115)}$$

Для реакций

$$Ce_{газ} + 2C_{граф} = CeC_{2газ}, \qquad \text{(IV.116)}$$

$$CeC_{2газ} + 2C_{граф} = CeC_{4\,газ} \qquad \text{(IV.117)}$$

авторы [262, 265] вычисляли, по второму и третьему законам термодинамики, тепловые эффекты, равные, соответственно, $35{,}6 \pm 1{,}1$ и $33{,}8 \pm 0{,}2$ для (IV.116) и $35{,}8 \pm 4{,}0$ и $34{,}6 \pm 4$ *ккал/моль* для (IV.117). Необходимые значения термодинамических характеристик для элементов взяты из [24, 199], а для газообразных карбидных молекул — оценены по методике [164]. На основании этих данных авторы [262, 265] нашли энергии диссоциации и атомизации D_0^0 $CeC_2 = 162 \pm 2$; $\Delta H^0_{\Omega,0}CeC_2 = 304{,}5 \pm 1{,}5$ и $\Delta H_{\Omega,0}$ $CeC_4 = 609 \pm 5$ *ккал/моль*.

Для процесса

$$CeC_{2тв} = Ce_{газ} + 2C_{граф} \qquad \text{(IV.118)}$$

получено значение $\Delta H^0_{298} = 116{,}2 \pm 3{,}3$ *ккал/моль*.

Авторы [266] исследовали состав пара над дикарбидом церия масс-спектрометрическим методом в области температур 1908—2309° К. В работе использовали препараты карбида, полученные из CeO_2 (чистота 99,9%) и сажи. По данным анализов, карбид имел периоды кристаллической решетки $a_0 = 3{,}878 \pm 0{,}001$ Å и $c_0 = 6{,}488 \pm 0{,}001$ Å.

Дикарбид церия испаряли из молибденовых и танталовых испарителей с площадью отверстия истечения $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *см*². При энергии ионизирующих электронов 10 *эв* в газовой фазе над изучаемой системой зафиксированы ионы Ce^+ и CeC_2^+, причем интенсивность иона Ce^+ составляла около 1/4 CeC_2^+. Ионы CeC_4^+ обнаружены не были. Теплота сублимации CeC_2 составляла 151 ± 4 *ккал/моль*. Утверждение о преимущественной сублимации дикарбида церия представляется сомнительным.

Завершая рассмотрение масс-спектрометрических исследований состава пара над системой церий — углерод, отметим, что в [267] при изучении реакции

$$CeC_{2\,газ} + Ce_{газ} = 2Ce\dot{C}_{газ} \qquad \text{(IV.119)}$$

с использованием данных по энергии диссоциации CeC_2 [265] получена энергия диссоциации $CeC_{газ}$, равная 108 ± 7 *ккал/моль*.

Изучение испарения дикарбида церия дифференциальным вариантом эффузионного метода Кнудсена при 1929—2216° К выполнено в [261]. Авторы использовали карбид с периодами кристаллической решетки $a_0 = 3{,}874 \pm 0{,}003$ Å и $c_0 = 6{,}486 \pm 0{,}009$ Å, что соответствует выражению CeC_2.

Дикарбид церия испаряли из вольфрамовых и футерованных графитом вольфрамовых эффузионных ячеек с площадью отверстия истечения $2{,}01 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *см*² соответственно. Температурная зависимость наблюдаемого давления пара (*атм*), вычисленного в предположении наличия в газовой фазе только атомов металла, описывается уравнением

$$\lg P_0 = (7{,}95 \pm 0{,}4) - \frac{31\,400 \pm 840}{T}. \qquad \text{(IV.120)}$$

Парциальное давление пара металла и CeC_2 рассчитывали на основании данных [265]

$$\lg (P_{CeC_2}/P_{Ce}) = 3{,}09 - \frac{7280}{T}. \qquad (IV.121)$$

Используя данные по давлению пара над системой CeC_2 — C и оценив термодинамические характеристики участников реакций (IV.167) и

$$CeC_{2\,тв} = CeC_{2\,газ}, \qquad (IV.122)$$

авторы [261] вычислили ΔH_0^0 процессов (IV.118) и (IV.122) по второму и третьему законам термодинамики: II закон — 138 и 177 *ккал/моль*; III закон — 113,3 ± 1,5 и 142,9 ± 1,8 *ккал/моль*.

Отметим, что если сведения о качественном составе пара над системой церий — углерод не вызывают сомнений, то данные по парциальным давлениям P_{Ce}, P_{CeC_2}, P_{CeC_4} требуют уточнения.

Система Pr — C. Состав пара над системой исследован масс-спектрометрическим методом в [260, 265]. Авторы [265] изучали равновесие дикарбид празеодима — графит в области температур 1900—2150° K. Использованный в работе препарат получали внутри графитовой эффузионной ячейки взаимодействием празеодима (чистота 99,9%) и спектрально чистой графитовой пудры, взятых в соотношении 1 : 2.

При энергии ионизирующих электронов 17 *эв* в газовой фазе были зафиксированы ионы Pr^+, PrC^+ и PrC_2^+, идентифицированные по массам, изотопной распространенности и потенциалам появления. При 2150° K соотношение указанных компонентов пара составляло $1 : 1{,}2 \cdot 10^{-1} : 10^{-3}$ соответственно. Полученные данные показывают, что, как и для других систем лантаноид — углерод, так и в этом случае давление над системой определяется давлением пара металла.

Для независимой от давления реакции

$$Pr_{газ} + 2C_{граф} = PrC_{2\,газ}, \qquad (IV.123)$$

по второму и третьему законам термодинамики, получено $\Delta H_0^0 = 40{,}4 \pm 0{,}6$ и $\Delta H_0^0 = 39 \pm 4$ *ккал/моль* соответственно. На основании полученных по третьему закону термодинамики данных вычислены энергия диссоциации $D_0^0\,(PrC_2) = 158 \pm 6$ и теплота атомизации $\Delta H_{\Omega,0}^0\,(PrC_2) = 300 \pm 5$ *ккал/моль*.

Авторами [260] при масс-спектрометрическом изучении процесса

$$CeC_{2\,газ} + Pr_{газ} = PrC_{2\,газ} + Ce_{газ} \qquad (IV.124)$$

было установлено значение $D_0^0\,(PrC_2) = 151 \pm 3$ *ккал/моль*, которое в пределах ошибки определения согласуется с данными [265].

Данные о парциальных давлениях пара основных компонентов над системой празеодим — углерод отсутствуют.

Система Nd — C. Сведения о составе пара над системой приведены в работах [260, 268, 269]. В [268] исследование состава пара

неодим — углерод выполнено масс-спектрометрическим методом в области температур 1950—2160° K. Дикарбид получали синтезом из элементов высокой чистоты, взятых в соотношении 1 : 2. Препарат испаряли из графитовой эффузионной ячейки с диаметром отверстия истечения 1 *мм*.

При энергии ионизирующих электронов около 17 *эв* в газовой фазе были зафиксированы ионы Nd^+, NdC_2^+, NdO^+. Интенсивность ионного тока последнего иона при длительном нагреве понижалась до уровня фона. Идентификация компонентов пара была выполнена обычным методом. Установленные в [268] потенциалы появления Nd^+ и NdC_2^+ равны 6,3 ± 0,3 и 6,5 ± 0,3 *эв* соответственно.

Калибруя масс-спектрометр путем испарения 0,3 *г* серебра, определили парциальные давления пара металла и дикарбида. Температурная зависимость парциального давления пара (*атм*) неодима над изучаемой системой описывается уравнением

$$\lg P_{Nd} = 0{,}23 \pm 0{,}35 - \frac{15\,310 \pm 730}{T}. \qquad (IV.125)$$

Для независимой от давления реакции

$$Nd_{газ} + 2C_{граф} = NdC_{2\,газ}, \qquad (IV.126)$$

по второму и третьему законам термодинамики, на основании давлений пара при использовании данных [23, 270, 271] и оценки термодинамических характеристик NdC_2 были получены для реакции (IV.126) $\Delta H_0^0 = 51{,}4 \pm 2{,}8$ (II закон) и $\Delta H_0^0 = 47{,}9 \pm 0{,}3$ *ккал/моль* (III закон), что приводит к энергии диссоциации газообразного дикарбида неодима равной 146 ± 5 и 149 ± 5 *ккал/моль* соответственно. При оценке теплоты атомизации NdC_2 найдено $\Delta H_{\Omega,0}^0 = 291 \pm 5$ *ккал/моль*.

Существенное различие в теплотах реакции (IV.126), указывает на возможные неучтенные систематические ошибки при определении парциальных давлений пара и оценке термодинамических характеристик.

Авторами [264] при исследовании равновесия процессов

$$CeC_{2\,газ} + Nd_{газ} = NdC_{2\,газ} + Ce_{газ}, \qquad (IV.127)$$

$$PrC_{2\,газ} + Nd_{газ} = NdC_{2\,газ} + Pr_{газ}, \qquad (IV.128)$$

на основании тепловых эффектов реакций (IV.127, IV.128) установлено несколько более высокое значение энергии атомизации $NdC_{2\,газ}$, равное 151 ± 3 *ккал/моль*.

Повторное исследование [269] было предпринято для выяснения возможного существования газообразных молекул тетракарбида. Измерения выполнены в области температур 2210—2350° K.

При энергии ионизирующих электронов в парах, кроме атомов металла и молекул дикарбида, были обнаружены газообразные молекулы тетракарбида неодима с соотношением интенсивностей ионных токов при 2320° K $1 : 5 \cdot 10^{-2} : 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Потенциал появления иона NdC_4^+ составляет 7,6 ± 0,7 *эв*.

Для независимой от давления реакции

$$NdC_{2\,газ} + 2C_{граф} = NdC_{4\,газ}, \qquad (IV.129)$$

по второму и третьему законам термодинамики, были найдены значения теплоты процесса (IV.129) на основании значений константы равновесия, выраженной через ионные токи компонентов пара. Необходимые для расчетов термодинамические характеристики брали из [24, 268], а для NdC_4 они оценивались по общепринятой методике [164]. Полученные значения для реакции (IV.129) соответственно равны 33,0 ± 3,5 и 33,5 ± 0,2 *ккал/моль*. Оценка энергии атомизации $\Delta H^0_{\Omega,0}$ NdC_4 привела к величине 596 ± 5 *ккал/моль*.

Если качественный состав над системой неодим — углерод не вызывает сомнений, то количественные зависимости для теплот реакций, полученные в работах [268, 269], нуждаются в уточнении.

Исследование испарения системы неодим — углерод дифференциальным вариантом метода Кнудсена в области температур 1667—2306° K выполнено авторами [261].

В работе использовали декарбид неодима, имеющий периоды кристаллической решетки $a_0 = 3{,}809 \pm 0{,}006$ и $c_0 = 6{,}403 \pm \pm 0{,}009$ Å. Препарат испаряли из вольфрамовых и молибденовых, футерованных графитом эффузионных ячеек с площадью отверстия истечения $1{,}44 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}84 \cdot 10^{-2}$ *см*², соответственно.

Авторы цитируемой работы не обнаружили заметного влияния параметров испарителя на величину давления пара. Полученная в [261] температурная зависимость «наблюдаемого» давления пара, вычисленного в предположении наличия в газовой фазе только атомов металла, описывается уравнением

$$\lg P_0 = (3{,}57 + 0{,}06) - \frac{19\,700 \pm 120}{T}. \qquad (IV.130)$$

Парциальные давления пара компонентов газовой фазы над системой неодим — углерод рассчитывали на основании зависимости

$$\lg (P_{NdC_2}/P_{Nd}) = 3{,}5 - \frac{10\,850}{T}, \qquad (IV.131)$$

найденной в [268]. Обращает на себя внимание резкое по сравнению с ранее рассмотренными дикарбидами лантаноидов различие в парциальных давлениях P_{Nd} и P_{NdC_2}.

Для реакций

$$NdC_{2\,тв} = Nd_{газ} + 2C_{граф}, \qquad (IV.132)$$

$$NdC_{2\,тв} = NdC_{2\,газ} \qquad (IV.133)$$

авторы [261] установили по второму закону термодинамики $\Delta H^0_0 = 94{,}3 \pm 1$ и 149 *ккал/моль*. Аналогичный расчет, по третьему закону термодинамики, привел к значениям 95,8 ± 0,4 и 140,7 ± ± 0,7 *ккал/моль* соответственно.

По нашему мнению, для получения надежных сведений о количественных характеристиках поведения при нагреве системы неодим — углерод необходимо проведение дополнительных исследований.

Система Sm — C. Состав пара над системой изучали в работах [272—275]. Авторы [272] газовую фазу над системой самарий — углерод исследовали масс-спектрометрическим методом в области температур 1330—2051° K. В работе использовали препараты карбида самария, содержащего от 62,5 до 99,95 ат.% углерода. Карбид испаряли из танталовых и вольфрамовых ячеек с диаметром отверстия истечения $4{,}92 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}86 \cdot 10^{-3}$ *см* соответственно.

При энергии ионизирующих электронов от 10 до 70 *эв* в парах зафиксированы атомы металла. С точностью 1 : 3000 карбидные молекулы не обнаружены. Таким образом, было установлено, что в отличие от ранее рассмотренных карбидов лантаноидов газовая фаза над карбидом самария в области температур до 2051° K состоит из атомов самария.

Проведя калибровку масс-спектрометра по аргону, авторы [272] определили на основании измеренных интенсивностей ионного тока Sm^+ давления пара. Расчет теплоты реакции

$$SmC_{x\,тв} = xC_{тв} + Sm_{газ}, \qquad (IV.134)$$

по второму закону термодинамики, при $x = 1{,}7 - 2{,}0$ (± 0,1), $x = 2{,}0$—2,1 (± 0,1) и $x = 2{,}1$—2,3 (± 0,5) привел к значениям $\Delta H^0_T = 60{,}8 \pm 1{,}3$; 76,9 ± 1,7 и 65,2 ± 0,4 *ккал/г-ат* соответственно, что позволило сделать заключение о существовании промежуточных фаз Sm_2C_3, SmC_2 в системе самарий — углерод и области гомогенности у SmC_2. К аналогичному качественному составу пара над этой системой приводят результаты работ [273—275].

Измерения давления пара металла над системой самарий — углерод выполнено авторами [261, 275] дифференциальным вариантом метода Кнудсена. В [261] использовали дикарбид, полученный синтезом из элементов с периодами кристаллической решетки $a_0 = 3{,}762 \pm 0{,}002$ Å и $c_0 = 6{,}312 \pm 0{,}004$ Å. Препарат испаряли из вольфрамовых (площадь отверстия истечения $2{,}01 \cdot 10^{-4}$, $3{,}8 \times 10^{-4}$ и $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ *см*²) и молибденовых (площадь отверстия истечения $1{,}69 \cdot 10^{-3}$ *см*²), футерованных графитом эффузионных ячеек в интервале температур 1474—2075° K. Авторы не обнаружили заметного влияния размеров эффузионного отверстия на измеряемое давление пара.

Установленные в [261] давления пара (*атм*) металла над системой самарий — углерод описываются температурной зависимостью

$$\lg P_{Sm} = (3{,}61 \pm 0{,}09) - \frac{13\,800 \pm 170}{T}. \qquad (IV.135)$$

Расчет теплоты реакции (IV.134) при $x = 2{,}0$—2,1, по второму и третьему законам термодинамики, привел к значениям 67,0 ± 1 и 71,7 ± 0,7 *ккал/моль* соответственно.

Авторы [276] исследовали испарение дикарбида самария в области температур 1300—2050° K с использованием помещенных в вакуум автоматических полумикроаналитических весов.

В работе [276] применяли дикарбид самария, полученный синтезом из элементов, который, по данным рентгеновского анализа, имел периоды кристаллической решетки $a_0 = 3{,}765$ и $c_0 = 6{,}326$ Å. Спектральный анализ препарата после исследования испарения показал наличие в нем от 3 до 150 миллионных долей Fe, Si, Y, Eu, Nd, Ho, Er, Tm каждого. Дикарбид самария испаряли из танталовых и вольфрамовых ячеек, футерованных графитом, с диаметрами отверстия истечения 0,765, 1,615 и 2,421 *мм*. Температуру эффузионных камер контролировали оптическим пирометром.

Выполненные три серии измерений при 1300—2050° К показали, что скорость испарения дикарбида самария существенно зависит от параметров испарителя. Авторы [276] полагали, что этот эффект обусловлен не коэффициентом испарения изучаемого вещества, а условиями проведения экспериментов. Для нахождения истинного значения давления пара проводили экстраполяцию результатов на нулевое отверстие.

Полученные таким образом равновесные давления пара (*атм*), атомов металла, описываются температурной зависимостью

$$\lg P_{Sm} = 3{,}752 - \frac{13\,869}{T}. \qquad (IV.136)$$

Оценка стандартных теплот реакции диссоциации дикарбида самария по второму и третьему законам термодинамики, привела к значениям 71,8 и 72,5 *ккал/моль* соответственно. Необходимые для расчетов значения термодинамических характеристик участников процесса испарения взяты из [21, 271], а для дикарбида они были оценены аналогично [277].

В коротком сообщении [278] приведены результаты измерения давления пара самария над системой Sm — C. Авторы [278] получили температурную зависимость давления пара металла (*атм*)

$$\lg P_{Sm} = (3{,}82 \pm 0{,}1) - \frac{14\,216 \pm 200}{T}. \qquad (IV.137)$$

По мнению авторов [278], основная причина расхождения в абсолютных значениях давления пара, измеренных предшествующими исследователями, над системой самарий — углерод — наличие в образцах окиси самария.

Система Eu — C. Состав пара над системой исследован масс-спектрометрическим методом в области температур 1130—1600° К авторами [279]. Измерения проводили на времяпролетном масс-спектрометре. В работе использовали дикарбид европия, который, по данным химического анализа, имел состав, описываемый формульным выражением $EuC_{1,87\pm0,07}$. Рентгеновский анализ показал наличие в препарате двух компонентов — дикарбида и углерода.

Дикарбид европия испаряли из молибденовых эффузионных ячеек с диаметром отверстия истечения $7{,}11 \cdot 10^{-1}$ *мм*. При энергии ионизирующих электронов 18 *эв* в газовой фазе были обнаружены ионы Eu^+, EuC_2^+ с соотношением интенсивностей ионных токов

99 : 1 при 1450° К. Температурную зависимость ионного тока EuC_2^+ измерить не удалось. При нагреве дикарбида происходил процесс

$$EuC_{1,87тв} = Eu_{газ} + 1{,}87C_{граф}. \qquad (IV.138)$$

Используя серебро для калибровки масс-спектрометра, на основании измерения ионных токов Eu была получена температурная зависимость давления пара (*атм*) металла над системой карбид европия — углерод, которая описывается уравнением

$$\lg P_{Eu} = (4{,}03 \pm 0{,}38) + \frac{11\,163 \pm 273}{T}. \qquad (IV.139)$$

Вычисленная по (IV.139) стандартная теплота реакции (IV.138) равна 51,06 ± 1,25 *ккал/г-форм*. Оценка этой величины по третьему закону термодинамики привела к значению $\Delta H^0_{298} = 51{,}24 \pm \pm 2$ *ккал/г-форм*. Необходимые для расчета значения термодинамических характеристик участников реакции диссоциации были взяты или оценены, исходя из данных работ [21, 110, 280].

Отметим, что авторами [279] предпринята попытка определения давления пара над системой европий — углерод дифференциальным вариантом Кнудсена. Оказалось, что только 57% от общего количества вещества, попадающего на коллектор, конденсируется на нем. Это не позволило получить количественные данные по давлению пара.

Проведенное масс-спектрометрическое изучение состава пара над системой европий — углерод [273] подтвердило вывод [279] о качественном составе пара над EuC_2.

В работе [261] давление пара над системой европий — углерод измерено дифференциальным вариантом метода Кнудсена в области температур 1297—1727° К. Использовали препарат, имеющий, по данным рентгеновского анализа, периоды кристаллической решетки $a_0 = 12{,}15$ и $c_0 = 7{,}29$ Å. Карбид испаряли из молибденовых и молибденовых, футерованных графитом, эффузионных ячеек с площадью отверстия истечения $1{,}65 \cdot 10^{-3}$ и $4{,}45 \cdot 10^{-4}$ *см²* соответственно. Влияние на скорость испарения изменения параметров эффузионных ячеек не было обнаружено.

Температурная зависимость давления пара (*атм*) европия над изучаемой системой по данным [261] имеет вид

$$\lg P_{Eu} = (3{,}27 + 0{,}11) - \frac{11\,567 \pm 170}{T}. \qquad (IV.140)$$

Расчет теплоты реакции диссоциации дикарбида европия, по второму и третьему законам термодинамики, привел к значениям 58,4 ± 1 и 60,8 ± 0,4 *ккал/моль* соответственно.

Система Gd — C. Сведения о составе газовой фазы над системой приведены в работах [259, 281, 282]. Авторы [281] выполнили измерения при 2000—2500° К. Дикарбид испаряли из графитовых эффузионных ячеек с диаметром отверстия истечения 3,238 *мм*. Температуру испарителей измеряли оптическим микропирометром.

Препарат дикарбида гадолиния получали взаимодействием графитовой пудры, содержащей до 0,1% Ca, с Gd. По данным спектрального анализа, исходный металл имел примеси (%): 0,01 Y, 0,002 Fe и по 0,001 Mg и Ca.

В масс-спектрометрах были зафиксированы ионы Gd^+ и GdC_2^+. Содержание GdC_2 составляло 1% при 2000° К и 5,8% при 2422° К. Авторы [281] отмечают, что интенсивности ионных токов других компонентов пара $Gd_2C_4^+$, Gd_2C^+, Gd_2^+, Gd_2C^+, $Gd_2C_3^+$, $Gd_2C_2^+$ близки к уровню фона.

На основании измерения температурных зависимостей ионных токов компонентов пара в [281] для реакций

$$GdC_{2\,тв} = 2C_{граф} + Gd_{газ}, \qquad (IV.141)$$

$$GdC_{2\,тв} = GdC_{2\,газ}, \qquad (IV.142)$$

$$Gd_{газ} + 2C_{граф} = GdC_{2\,газ} \qquad (IV.143)$$

были вычислены значения теплот наблюдаемых процессов. Полученные величины при 2150°К соответственно равны (*ккал/моль*): 100,7 ± 0,3; 142,6 ± 0,6 и 37,9 ± 0,5.

Отметим, что в более поздней работе [259] при испарении GdC_2 с открытой поверхности было подтверждено, что только атомы металла находятся в газовой фазе над изучаемой системой.

Энергия диссоциации $GdC_{2газ}$ установлена авторами [281] при изучении температурной зависимости константы равновесия реакции

$$CeC_{2\,газ} + Gd_{газ} = Ce_{газ} + GdC_{2\,газ}. \qquad (IV.144)$$

При использовании D_0^0 (CeC_2) = 162 ± 2 *ккал/моль* [262] значение D_0^0 (GdC_2) = 151 ± 3 *ккал/моль*. Расчет этой величины, по данным [281], приводит к значению 154 ± 5 *ккал/моль*.

Испарение дикарбида гадолиния эффузионным методом Кнудсена с использованием автоматических полумикроаналитических весов в области температур 2141—2638° К подробно исследовано в [277].

Дикарбид получали дуговой плавкой, он имел периоды кристаллической решетки a_0 = 3,694 Å и c_0 = 6,232 Å.

Препарат испаряли из танталовых, футерованных графитом, эффузионных ячеек с диаметром отверстия истечения 0,161, 0,237 и 0,277 *см*. Принимая, что при нагреве дикарбид гадолиния диссоциирует по схеме (IV.141), авторы [277] по изменению веса испарителей вычислили давление пара. При этом вводились поправки на испарение углерода в виде моно- и полиатомных молекул, а также на наличие в газовой фазе молекул дикарбида. Последнюю поправку рассчитывали на основании данных [281] по уравнению

$$\lg (P_{GdC_2}/P_{Gd}) = 1{,}9509 - 8{,}245 \cdot 10^3/T. \qquad (IV.145)$$

Полученные авторами [277] давления пара (*атм*) металла над

системой дикарбид гадолиния — углерод удовлетворительно описываются температурной зависимостью

$$\lg P_{Gd} = (5{,}08 \pm 0{,}1) - \frac{25\,666 \pm 244}{T}. \qquad (IV.146)$$

Расчет теплот реакции (IV.141), по второму и третьему законам термодинамики, привел к среднему значению 125 ± 9 *ккал/моль*. Необходимые термодинамические характеристики элементов взяты из [21], а для карбида гадолиния они вычислены по данным [110, 280].

Система Tb — С. При масс-спектрометрическом исследовании испарения дикарбида тербия с открытой поверхности [259] в газовой фазе были обнаружены только атомы металла.

Рассмотрение тепловых эффектов реакций диссоциации дикарбидов лантаноидов привело авторов [283] к выводу, что газообразные молекулы TbC_2 должны присутствовать в заметных количествах в парах над системой тербий — углерод. Энергия диссоциации этих молекул была определена в [282] при изучении равновесия газовой реакции

$$GdC_{2\,газ} + Tb_{газ} = Gd_{газ} + TbC_{2\,газ}. \qquad (IV.147)$$

Оценив термодинамические характеристики газообразных дикарбидов методами статистической термодинамики, авторы [282] получили на основании теплового эффекта реакции (IV.147) значения ΔH_0^0 = 0,6 ± 0,3 *ккал/моль*, D_0^0 для TbC_2 равное 150 ± ± 3 *ккал/моль*.

Система Dy — С. Состав пара над системой дикарбид диспрозия — углерод изучен масс-спектрометрическим методом в области температур 2180—2580° К [284].

Дикарбид, синтезированный из диспрозия (чистота 99,9%) и спектрально чистого углерода, испаряли из графитовых эффузионных ячеек с диаметром отверстия истечения 1 *мм*. При энергии ионизирующих электронов 17—75 *эв* в газовой фазе зафиксированы ионы Dy^+, DyC_2^+, DyC_4^+ и следы DyO^+. Интенсивность ионного тока Dy^+ в течение опыта понижалась до уровня фона. Компоненты газовой фазы были идентифицированы по обычной для работ авторов [284] методике. При калибровке шкалы энергий электронов по ртути измерены потенциалы появления ионов (*эв*): Dy^+ — 6,0 ± 0,5; DyC_2^+ — 8,3 ± 0,5; DyC_4^+ — 8,8 ± 0,5.

По данным выполненных в [284] измерений, температурная зависимость ионного тока Dy^+ описывается уравнением

$$\lg IT = (3{,}71 \pm 0{,}07) - \frac{16\,190 \pm 310}{T}. \qquad (IV.148)$$

Парциальные давления пара над изучаемой системой не определяли.

Расчет термодинамических характеристик реакций

$$DyC_{2\,тв} = Dy_{газ} + 2C_{граф}, \qquad (IV.149)$$

$$Dy_{газ} + 2C_{граф} = DyC_{2\,газ}, \qquad (IV.150)$$

$$DyC_{2\,газ} + 2C_{граф} = DyC_{4\,газ} \qquad (IV.151)$$

выполнен на основании данных исследования интенсивностей ионных токов компонентов пара по второму и третьему законам термодинамики. Получены соответственно значения (*ккал/моль*): (IV.149) — 82,9; (IV.150) — 64 ± 1,9 и 63,9 ± 0,3; (IV.151) — 38,9 ± 4,4 и 38,3 ± 0,2.

При использовании данных [24] были оценены величины (*ккал/моль*) энергии диссоциации D_0^0 (DyC_2) = 133 ± 2,8; теплот атомизации $\Delta H^0_{\Omega,0}$ (DyC_2) = 275,2 ± 2,3 и $\Delta H^0_{\Omega,0}$ (DyC_4) = 575,9 ± ± 5,2.

Система Но — С. Состав пара над дикарбидом гольмия впервые был исследован масс-спектрометрическим методом при испарении препарата с открытой поверхности авторами [259]. В газовой фазе были обнаружены только ионы металла.

Последующие масс-спектрометрические исследования системы гольмий — углерод в области температур 2350—2500° К [265, 284] показали, что газовая фаза над изучаемой системой имеет сложный состав.

Авторы [265, 284] в работе использовали дикарбид гольмия, полученный синтезом из элементов высокой чистоты. Препарат испаряли из графитовой эффузионной ячейки с диаметром отверстия истечения 1 *мм*.

При энергии ионизирующих ионов 17—25 *эв* в газовой фазе зафиксированы ионы Ho^+, HoC^+ и HoC_2, которые были идентифицированы обычным для авторов [265, 284] методом. В области высоких температур в парах были замечены ионы Ho_2^+, однако количественных данных для этого компонента получить не удалось. Измеренные потенциалы появления основных компонентов пара при использовании серебра для калибровки шкалы энергий ионизирующих электронов оказались равными 5,9 ± 0,5; 7,3 ± 0,5 и 7,7 ± 0,5 *эв* соответственно.

Оценив сравнительным методом поперечные сечения ионизации компонентов пара, в работе [284] получены температурные зависимости парциальных давлений пара (*атм*)

$$\lg P_{Ho} = (3,43 \pm 0,05) - \frac{18\,470 \pm 100}{T}, \qquad (IV.152)$$

$$\lg P_{HoC_2} = (6,63 \pm 0,16) - \frac{32\,120 \pm 360}{T}. \qquad (IV.153)$$

Оценив термодинамические характеристики карбидных молекул гольмия, подобно [164], авторы [265, 284] выполнили расчет тепловых эффектов реакций

$$HoC_{2\,тв} = Ho_{газ} + 2C_{граф}, \qquad (IV.154)$$

$$Ho_{газ} + 2C_{граф} = HoC_{2\,газ}, \qquad (IV.155)$$

$$HoC_{2\,газ} + 2C_{граф} = HoC_{4\,газ}, \qquad (IV.156)$$

которые оказались равными (*ккал/моль*): (IV.154) — 93,0 ± 0,5; (IV.155) — 64,3 ± 0,6; (IV.156) — 37,2 ± 0,2. Для реакции (IV.156), из-за узкого температурного интервала исследований, теплота реакции рассчитана только по третьему закону термодинамики. На основании полученных данных определяли (*ккал/моль*) энергию диссоциации D_0^0 (HoC_2) = 133 ± 2,2, теплоты атомизации $\Delta H^0_{\Omega,0}$ (HoC_2) = 274,7 ± 1,4 и $\Delta H^0_{\Omega,0}$ (HoC_4) = 576,7 ± 2,3.

Парциальные давления пара металла над системой гольмий — углерод [265, 284] близки по абсолютному значению к величинам, установленным в работе [285].

Авторы [285] исследовали испарение системы гольмий — углерод методом Кнудсена. Препарат испаряли из ячеек, изготовленных из TaC. Полагая, что при нагреве дикарбида гольмия в газовой фазе содержатся только атомы металла, т. е. процесс испарения дикарбида гольмия идет по схеме (IV.154), авторы [285] на основании изменения веса испарителей получили температурную зависимость давления пара (*атм*)

$$\lg P_{Ho} = 3,84 - \frac{19\,481}{T}. \qquad (IV.157)$$

Система Er — С. Состав пара над системой был изучен масс-спектрометрическим методом в области температур 1750 — 2500° К [286].

В работе использовали препарат, полученный взаимодействием эрбия (99,9%) с графитовой пудрой, взятых в соотношении 1 : 2. Дикарбид испаряли из танталовой, футерованной графитом эффузионной ячейки с диаметром отверстия истечения 1 *мм*.

При энергии ионизирующих электронов до 30 *эв* в газовой фазе зафиксированы ионы Er^+, ErC_2^+. Идентификация ионов проведена обычным для авторов [286] методом.

Калибруя масс-спектрометр по серебру в [286], получена температурная зависимость парциального давления пара (*атм*) эрбия над изучаемой системой

$$\lg P_{Er} = (4,567 \pm 0,039) - \frac{20\,441 \pm 71}{T}. \qquad (IV.158)$$

Вычисленная на основании уравнения (IV.158) стандартная теплота процесса

$$ErC_{2\,тв} = Er_{газ} + 2C_{граф} \qquad (IV.159)$$

равна 101,1 ± 0,35 *ккал/моль*.

Необходимые для вычислений термодинамические характеристики взяты из работ [21, 199, 110], а для карбида оценены по аналогии с [164]. Среднее значение теплоты реакции (IV.159) 62,5 ± ± 2,6 *ккал* с учетом данных по теплотам сублимации для C_2 и C [23, 24] приводит к энергии диссоциации $D_0^0ErC_2$ = 135 ± ± 3,2 *ккал/моль* и теплоте атомизации $\Delta H^0_{\Omega,0}ErC_2$ = 276,7 ± ± 2,7 *ккал/моль*.

Система Tm — С. Состав пара над системой не исследован. В сообщении [278] приведены только конечные результаты изучения поведения дикарбида тулия при высоких температурах.

По данным [278], температурная зависимость давления пара

(*атм*) тулия над системой дикарбид тулия — углерод описывается уравнением

$$\lg P_{\mathrm{Tm}} = (3{,}89 \pm 0{,}1) - \frac{15445 \pm 148}{T}. \qquad (IV.160)$$

Система Yb — C. Состав газовой фазы и давление пара над системой исследованы авторами [283, 287, 288].

В работе [285] исследованы состав и давление пара над дикарбидом иттрия масс-спектрометрическим и дифференциальным вариантом метода Кнудсена в области температур 1100—1550° K. Использованный в работе дикарбид получали синтезом из элементов высокой чистоты.

При энергии ионизирующих ионов 10—70 *эв* в газовой фазе над системой иттербий — углерод с точностью 1 : 10^5 обнаружены только атомы металла. Таким образом, можно заключить, что в области температур до 1550° K процесс испарения дикарбида иттрия происходит в виде реакции

$$\mathrm{YbC_{2\,тв}} = \mathrm{Yb_{газ}} + 2\mathrm{C_{граф}}. \qquad (IV.161)$$

Используя молибденовые и графитовые эффузионные ячейки с площадью отверстия истечения $5{,}8 \cdot 10^{-3}$, $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ и $7{,}06 \times \times 10^{-4}$ *см²* авторы [283] получили температурную зависимость давления пара (*атм*) иттербия над изучаемой системой

$$\lg P_{\mathrm{Yb}} = (18{,}98 \pm 0{,}5) - \frac{50\,890 \pm 640}{T}. \qquad (IV.162)$$

Вычисленная на основании измерений давления пара стандартная теплота реакции (IV.161) $\Delta H^0_{298} = 54{,}3 \pm 1$ (II закон) и $52{,}2 \pm \pm 1{,}2$ *ккал/г-форм* (III закон).

Авторы [283] установили наличие в твердой фазе препарата двух соединений, которые можно было идентифицировать как Yb_2C_3 и YbC_2. При нагреве фаза Yb_2C_3 превращалась в дикарбид за счет испарения металла.

В более поздней работе [287] было проведено исследование испарения фаз $YbC_{1,25+x}$ и YbC_2 дифференциальным вариантом метода Кнудсена в области температур 1056—1337° K. Авторы использовали молибденовые испарители с площадью отверстия истечения $8{,}7 \cdot 10^{-4}$, $2{,}14 \cdot 10^{-3}$, $4{,}26 \cdot 10^{-3}$, $6{,}04 \cdot 10^{-3}$ *см²*.

Согласно химическим анализам и данным масс-спектрометрического анализа, $YbC_{1,25+x}$ за счет испарения металла при нагреве превращается в дикарбид, т. е. в области высоких температур происходит процесс

$$8\mathrm{YbC_{(1,25+x)\,тв}} = (5 + 4x)\,\mathrm{YbC_{2\,тв}} + (3 - 4x)\,\mathrm{Yb_{газ}}. \qquad (IV.163)$$

Полученная авторами [287] температурная зависимость давления пара (*атм*) над изучаемым веществом описывается уравнением

$$\lg P_{\mathrm{Yb}} = (3{,}03 - 6{,}56/T + 2{,}93/T^2) \pm 0{,}11. \qquad (IV.164)$$

Определяя состав карбида $YbC_{1,25+x}$ по количеству испарившегося металла, в [287], по третьему закону термодинамики вычислили теплоту реакции (IV.161), которая при изменении x от 0,12 до 0,16 возрастает от 105,7 до 114,12 *ккал/моль*.

Система Th — C. Состав пара над системой торий — углерод исследован авторами [281, 289]. В [281] измерения выполнены масс-спектрометрическим методом в области температур 2370—2641° K. Используемый карбид тория получали дуговой плавкой металлического тория и углерода в среде аргона. По данным спектрального анализа, исходный металл содержал (%) : 1 ThO_2, 0,05 Fe, 0,03 Cu, 0,02 Al, а графит — около 0,1% примесей, главным образом Ca и Fe. Рентгеновским анализом карбида установлено, что полученное соединение соответствует ThC_2.

Препарат испаряли из графитовой эффузионной камеры с диаметром отверстия истечения 3,238 *мм*. Как показал химический анализ, в образцах дикарбида тория, предварительно прогретых в такой камере, кислород отсутствует. Эффузионную ячейку нагревали вольфрамовой печью сопротивления. Термоизоляцию осуществляли экранами из танталовой жести. Для уменьшения перепада температуры ячейки помещали в массивный танталовый блок, который сверху и снизу закрывали танталовыми экранами с отверстиями для эффузии паров и измерения температуры оптическим пирометром. Точность измерения температуры составляла ± 10°.

Таблица 88

Парциальные давления пара (*атм*) дикарбида тория и тория над системой ThC_2 — графит [281]

T, °K	$P_{ThC_2} \cdot 10^{10}$	T, °K	$P_{Th} \cdot 10^{10}$
2408	6,85	2411	6,53
2428	10,41	2428	8,23
2431	9,01	2432	8,56
2448	13,85	2449	10,58
2464	15,45	2464	14,61
2485	21,87	2485	16,16
2506	28,24	2506	22,78
2523	40,02	2522	27,80
2540	48,51	2540	36,88
2553	57,19	2553	41,07
2572	78,30	2572	52,89
2595	110,6	2597	77,01
2616	146,4	2614	98,70
2641	199,1	2642	125,4

При испарении карбида тория в области температур 2370—2641° K в парах обнаружены ионы ThC_2^+ и Th^+. Для определения их парциальных давлений (табл. 88) в качестве эталонов были использованы чистые серебро и молибден. Как можно видеть из таблицы, давление пара карбида тория несколько выше по абсолютной величине, чем давление пара металла.

Температурные зависимости парциальных давлений пара (*атм*) над системой дикарбид тория — графит удовлетворительно описываются уравнениями

$$\lg P_{\mathrm{ThC_2}} = (7{,}20 \pm 0{,}65) - \frac{39\,364 \pm 163}{T},$$
$$\lg P_{\mathrm{Th}} = (5{,}74 \pm 0{,}57) - \frac{36\,025 \pm 144}{T}. \qquad (IV.165)$$

На основании полученных данных для процессов

$$ThC_{2\,тв} = ThC_{2\,газ}, \qquad (IV.166)$$

$$ThC_{2\,тв} = Th_{газ} + 2C_{граф}, \qquad (IV.167)$$

$$Th_{газ} + 2C_{граф} = ThC_{2\,газ}, \qquad (IV.168)$$

авторы [281] рассчитали стандартные теплоты реакций (IV.166)—(IV.168) по второму и третьему законам термодинамики (*ккал/моль*): (IV.166) — 188,1 ± 3,4 (II закон) и 212,8 ± 1,5; (IV.167) — 160,3 ± ± 3,2 (II закон) и 184,7 ± 1,5; (IV.168) — 31,8 ± 1,3 (II закон) и 27,6 ± 0,5. Необходимые термодинамические характеристики тория и графита взяты из работ [290] и [21], соответственно. Для дикарбида тория в твердом и газообразном состояниях эти параметры были оценены в соответствии с рекомендациями [202, 164].

При повторной публикации [289] данных, приведенных в табл. 88, авторы [281] рекомендуют несколько отличные величины теплот реакций (IV.166—IV.168) за счет использования новых сведений о термодинамических характеристиках $Th_{газ}$ [293], S^0_{298} (ThC_2тв) = = 14,0 ± 1,0 *ккал/г-форм · град* [294] и температурной зависимости теплоемкости (*ккал/г-форм · град*) дикарбида тория

$$C_p = 18{,}26 + 3{,}11 \cdot 10^{-3}T - 4{,}05 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \qquad (IV.169)$$

С учетом оценки возможных погрешностей проведения экспериментов в [289] рекомендуются для реакций (IV.166) — (IV.168) усредненные значения тепловых эффектов (*ккал/г-форм*): 198,1 ± ± 3,5; 168,4 ± 3,5; 27,5 ± 3,5 соответственно.

Авторами [281] получены ценные данные по выявлению большого количества паров дикарбида тория над твердым дикарбидом. Однако установленные ими количественные соотношения требуют проверки, так как различие в значениях теплот реакций, рассчитанных по второму и третьему законам термодинамики, свидетельствует о неучтенных систематических ошибках измерения давления пара.

Испарение дикарбида тория исследовано в [291] дифференциальным вариантом эффузионного метода в области температур 2300—2900° К. Дикарбид получали взаимодействием двуокиси тория с графитом при 2300° К в течение 4 *ч* в высоком вакууме. Рентгеновский анализ показал наличие в препарате только ThC_2 и углерода. По данным химического анализа, полученный дикарбид соответствовал составу $ThC_{1,98}$.

При исследовании испарения графитовую ячейку с карбидом помещали на графитовой подставке в кварцевую вакуумную камеру. Ячейки нагревали машинным генератором. Температуру определяли по отверстию истечения ячейки оптическим пирометром с точностью ± 10°.

Испаряющийся конденсат собирался на графитовых мишенях. После опыта его анализировали на содержание тория радиоактивным методом.

Вакуум в камере соответствовал $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.* Полагая, что дикарбид тория при испарении в вакууме диссоциирует по схеме (IV.167), авторы [291] вычислили давление диссоциации тория над дикарбидом. Используя камеры с различной по величине площадью отверстия, получили при равных температурах совпадающие результаты (табл. 89) по давлению пара (*атм*), которые удовлетворительно описываются температурной зависимостью

$$\lg P_{Th} = (7{,}39 \pm 0{,}39) - \frac{37\,600 \pm 1000}{T}. \qquad (IV.170)$$

Не располагая надежными термодинамическими характеристиками участников реакции (IV.167), авторы [291] оценили теплоту процесса диссоциации дикарбида тория по уравнению Клаузиуса-Клапейрона. Расчет привел к значению ΔH^0_{2590} = 172 ± ± 4,6 *ккал/моль*. Отметим, что хотя эта величина приводит к разумному значению теплоты образования ThC_2, к данным по давлению пара, установленным в [291], необходимо относиться с известной осторожностью, так как при их вычислении не учитывалось наличие в газовой фазе молекул дикарбида. Испарение системы дикарбид тория — графит исследовано авторами [292].

Таблица 89

Давление пара (*атм*) тория иад системой дикарбид тория — графит [291]

$T°$, К	P_{Th}	$T°$, К	P_{Th}
2278	$7{,}5 \cdot 10^{-10}$	2673	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$
2355	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	2723	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$
2426	$7{,}8 \cdot 10^{-9}$	2745	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$
2471	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	2750	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$
2531	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	2779	$9{,}0 \cdot 10^{-7}$
2583	$4{,}9 \cdot 10^{-8}$	2815	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
2617	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	2858	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$
2673	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	2897	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$

Система Pa — C. Состав пара над карбидом протактиния не изучен. В [291] определена скорость испарения карбида протактиния из разбавленного твердого раствора дикарбид тория — дикарбид протактиния при 2300—2900° К. Полагая, что раствор идеальный, а дикарбид протактиния диссоциирует на газообразный протактиний и твердый углерод, авторы [291] нашли температурную зависимость давления пара (*атм*) протактиния от температуры и концентрации протактиния в растворе, которая описывается уравнением:

$$\lg P_{Pa} = (6{,}99 \pm 0{,}74) - \frac{39\,200 \pm 1900}{T} + \lg x_{Pa}, \qquad (IV.171)$$

где x_{Pa} — молярная доля протактиния.

Изучаемый препарат получен облучением нейтронами смеси двуокиси тория с углеродом в реакторе с последующим нагревом в вакуумной печи. Методика проведения экспериментов описана на-

ми при рассмотрении системы торий — углерод. Давление пара протактиния над его дикарбидом рассчитывалось по формуле

$$P^0 = P_{Pa}/x_{Pa}, \qquad (IV.172)$$

где P^0 — давление пара чистого протактиния; P_{Pa} — давление пара протактиния над его дикарбидом.

Парциальные давления пара протактиния над системой PaC_2 — C [291] приведены в табл. 90.

Поскольку надежные термодинамические характеристики для изучаемой системы отсутствуют, то авторы [291] произвели расчет теплового эффекта реакции диссоциации дикарбида протактиния только по второму закону термодинамики и получили значение $\Delta H_T^0 = 179{,}2 \pm 8{,}7$ *ккал/моль*.

Таблица 90

Давление пара (*атм*) протактиния и тория над твердым раствором PaC_2 — ThC_2 [291]

T, °K	$P^0_{Pa} \cdot 10^9$	$P_{Pa} \cdot 10^{17}$	$P_{Th} \cdot 10^8$
2278	0,13	0,11	0,08
2355	0,17	0,17	0,32
2426	0,71	0,75	0,78
2471	1,7	2,1	1,8
2531	1,6	2,1	3,8
2583	3,1	4,3	4,9
2617	8,8	13,0	10,0
2673	15,0	26,0	17,0
2723	21,0	37,0	72,0
2779	69,0	99,0	90,0
2815	250,0	270,0	140,0
2858	230,0	170	210,0

Отметим, что установленные в [291] значения давления пара протактиния над его дикарбидом несколько меньше по абсолютному значению давления пара тория. Это указывает либо на довольно большое отрицательное отклонение от идеального поведения твердого раствора в системе PaC_2 — ThC_2 при большом разбавлении, либо на то, что давление пара PaC_2 действительно меньше давления пара ThC_2.

Система U — C. Из всех карбидов актиноидов система уран — углерод больше всего привлекала внимание исследователей. Впервые сведения о сложном составе и характере испарения дикарбида урана опубликованы авторами [295], которые обнаружили в газовой фазе над смесью графита и урана молекулы UC_2.

В более поздней работе [296] и последующих публикациях [297, 298] было подтверждено, что над дикарбидом урана, кроме атомов металла и углерода, в газовой фазе находятся в достаточных для измерений количествах молекулы UC_2, C_2, CO, CO_2. Авторы [296] исследовали состав газовой фазы над системой дикарбид урана — графит с использованием времяпролетного масс-спектрометра и измеряли давление пара основных газовых компонентов над этой системой дифференциальным вариантом метода Кнудсена при 2060—2820° K.

Препараты готовили нагревом шихты, состоящей из UO_2 или U_3O_8 и спектрально чистого графита, в вакууме при 1750° C. По данным анализов (вес %), синтезированный дикарбид урана содержал от 0,09 до 0,1 O и менее 0,1 Ta и соответствовал $UC_{1,78\pm0,05}$.

При масс-спектрометрических измерениях применяли вольфрамовые и танталовые испарители, футерованные графитом. По данным авторов [296], газовая фаза над системой дикарбид урана — графит состоит из атомов U, C, C_3 и UC_2, причем отношение ионных интенсивностей U^+ к UC_2^+ при 2800° K составляло четыре. При этой температуре из-за существенной растворимости графита в жидком дикарбиде урана наблюдали изменение интенсивностей ионных токов U^+ и UC_2^+.

Измерения эффузионным методом выполнены при использовании танталовых испарителей с графитовым вкладышем при диаметре отверстия истечения 0,6 *мм*. Конденсат собирали на платиновых подложках, а его количество определяли по активности. Полученные авторами [296] парциальные давления (*атм*) пара (около 100 измерений) урана над изучаемой системой описываются температурными зависимостями

$$\lg P_U = 7{,}01 - \frac{34\,568}{T}, \qquad \lg P_U = 7{,}00 - \frac{33\,593}{T}, \qquad (IV.173)$$

которые справедливы, соответственно, в интервале температур 2060—2460 и 2540—2820° K. Теплота испарения, по данным низкотемпературных измерений, равна 158 *ккал/моль*. К аналогичным результатам по качественному составу пара над системой дикарбид урана — графит приводят данные работы [300], полученные масс-спектрометрическим методом в области температур 2150—2700° K.

Исходный препарат дикарбида с молярным отношением C/U = 2 получали нагревом смеси двуокиси урана и спектрально чистого графита при 2200° C. Дикарбид урана испаряли из графитовых испарителей с площадью отверстия истечения $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ *см*². Отношение поперечного сечения эффузионной ячейки к площади отверстия составляло 40, а, следовательно, отношение поверхности испарения препарата к площади эффузионного отверстия было в несколько раз большим. Нагрев испарителей производили электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром.

При энергии ионизирующих электронов 8 *эв* в газовой фазе над системой дикарбид урана — графит зафиксированы ионы U^+ и UC_2^+ с близкими потенциалами появления (около 5,4 *эв*). Согласно данным [300], в отличие от [296], парциальные давления пара $U_{газ}$ и $UC_{2\,газ}$ близки по величине. Их отношение при 2277° K составляет около 1 : 1.

Используя для калибровки масс-спектрометра серебро, авторы [300] на основании измерения интенсивностей ионного тока компонентов газовой фазы над системой дикарбид урана — графит

получили температурные зависимости парциальных давлений пара (*атм*)

$$\lg P_U = 4{,}07 - \frac{27\,800}{T}, \qquad (IV.174)$$

$$\lg P_{UC_2} = 8{,}38 - \frac{40\,400}{T}. \qquad (IV.175)$$

Точность определения парциальных давлений пара над изучаемой системой невелика и зависит от надежности калибровки масс-спектрометра по серебру.

На основании данных по давлению пара авторы [300], по второму закону термодинамики, оценили теплоты процессов

$$UC_{2\,тв} = U_{газ} + 2C_{граф}, \qquad (IV.176)$$

$$UC_{2\,тв} = UC_{2\,газ}, \qquad (IV.177)$$

$$U_{газ} + 2C_{граф} = UC_{2\,газ}. \qquad (IV.178)$$

Для средней температуры 2425° K получены значения (*ккал/моль*): 127,3 ± 3,5; 185 и 57,4 ± 3,3 соответственно.

Отметим, что для реакции (IV.176) в области температур 2448—2731° K близкое к данным [300] значение теплоты найдено в работе [301]. Из-за применения недостаточно чистых препаратов автор [301] получил примерно на два порядка более высокие значения давления пара, чем в [300].

Подробный анализ характера испарения системы уран — углерод и исследование состава пара над дикарбидом урана при 2140—2380° K выполнены автором [302].

В [302] применяли литые сплавы системы уран — углерод с молярным отношением C/U —0,90; 0,96; 1,00; 1,10; 1,70; 1,80; 1,88.

При изучении препаратов фазы UC_2 использовали графитовую эффузионную ячейку. Нагрев испарителей осуществляли электронной бомбардировкой. Погрешность определения температуры эффузионных камер составляла не более 7°.

Масс-спектрометрические исследования состава пара над системой дикарбид урана — графит в работе [302] качественно согласуются с данными [296, 300]. Кроме того, в газовой фазе над изучаемой системой зафиксированы газообразные молекулы UC_4, концентрация которых была незначительна. Полученные в [302] парциальные давления (*атм*) урана описываются температурной зависимостью

$$\lg P_U = 6{,}8622 - \frac{31\,650}{T}. \qquad (IV.179)$$

Проведенный автором [302] анализ характера испарения системы уран—углерод привел к заключению, что дикарбид урана при температуре выше 2300° K предпочтительно теряет углерод, а состав конгруэнтного испарения лежит вблизи состава $UC_{1,1}$. При температурах ниже 2000° K система уран — углерод преимущественно теряет металл.

Отметим, что парциальные давления пара [302] находятся в удовлетворительном соответствии с данными работ [300, 303].

Авторы [303] исследовали испарение дикарбида урана в интервале температур 1930—2365° K эффузионным методом Кнудсена и методом Ленгмюра при 2000—2550° K.

Использованный в работе [303] дикарбид урана имел чистоту 99,84—99,95%. По данным рентгеновского анализа, периоды кристаллической решетки препарата для эффузионных измерений соответствовали $a_0 = 3{,}523 \pm 0{,}002$ Å, $c_0 = 5{,}996 \pm 0{,}003$ Å.

Измерения проводили в вакуумной камере из кварцевого стекла. Испаритель нагревали токами высокой частоты с повышенной стабилизацией. В качестве нагревателей применяли графитовые цилиндры. Для уменьшения испарения их поверхность покрывали тонким слоем карбида ниобия.

Таблица 91

Давление пара (*атм*) урана над системой $UC_{1,86}$ — C [303]

T, °K	$P_U \cdot 10^9$	T, °K	$P_U \cdot 10^9$	T, °K	$P_U \cdot 10^9$
1929,8	0,07	2125	1,70	2279,5	12,03
1959,7	0,11	2163,6	2,29	2279,6	10,87
1975,7	0,17	2166,0	2,31	2279,7	13,75
2012,4	0,30	2166,6	2,18	2280,6	10,67
2034,5	0,22	2167,1	1,78	2289,1	15,63
2062,9	0,39	2201,4	3,92	2290,1	20,66
2069,7	0,54	2256,6	6,95	2310,0	14,42
2086,2	0,43	2279,2	12,56	2361,2	30,70
2097,0	1,03	2279,4	10,92	—	—
2113,9	0,99	2279,5	13,60	—	—

Температуру измеряли тщательно прокалиброванным оптическим пирометром. Эффузионную ячейку изготовляли из плотного графита высокой чистоты. Скорость испарения находили дифференциальным методом по активности урана, сконденсированного на медных, охлаждаемых водой мишенях, сопоставлением полученных результатов с таковыми контрольных анализов.

Так как уран легко окисляется даже в высоком вакууме, то при исследовании вакуум в системе был не хуже $3 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* Во всех случаях образцы подвергали предварительной дегазации при температурах, превышающих на 50° опытную.

Ввиду того, что состав карбида урана при наличии углерода (эффузионная камера) не изменяется, а количеством паров UC_2 по сравнению с атомами урана можно пренебречь, то процесс испарения при 1930—2365° K можно рассматривать как реакцию

$$UC_{1,86\,тв} = U_{газ} + 1{,}86C_{тв}. \qquad (IV.180)$$

Результаты определения давления пара урана над системой $UC_{1,86}$ — C, полученные эффузионным методом Кнудсена при использовании испарителей с двумя различными отверстиями истечения, приведены в табл. 91.

Для обеих ячеек с различной по величине площадью отверстия получили одинаковые результаты. Это позволило авторам [303] заключить, что при испарении было достигнуто равновесие твердая фаза — пар, а коэффициент испарения дикарбида урана близок к единице. Зависимость давления пара (*атм*) урана над системой дикарбид урана — графит от температуры описывается уравнением

$$\lg P_U = -\frac{67\,164}{T} - 0{,}111\left(\ln T + \frac{2000}{T}\right) + 12{,}14. \qquad \text{(IV.181)}$$

Оценив сравнительным методом термодинамические характеристики $UC_{1,86\,тв}$, с использованием этих параметров для газообразного урана и графита в твердом состоянии из [21], а для CaC_2 — из [101], авторы [303] вычислили стандартные (ΔH^0_{298}) теплоты реакции (IV.180) по второму и третьему законам термодинамики. Расчет привел к значениям 138,87 ± 4,37 и 140,42 ± ± 0,18 *ккал/моль*, соответственно.

Таблица 92

Давление пара (*атм*) урана над системой дикарбид урана—графит [291]

T, °K	$P_U \cdot 10^9$	T,°K	$P_U \cdot 10^7$
2010	0,34	2276	0,20
2090	3,2	2390	0,55
2103	5,1	2539	2,5
2135	2,2	2555	3,0
2227	3,7	2779	45,0
2253	14,0*	2804	70,0*
2257	14,0	2820	52,0
2272	17,0	2893	96,0

* Площадь отверстия истечения $9{,}37 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}.

В большой серии измерений методом Ленгмюра в области температур 2000—2500° K авторы [303] обнаружили, что $UC_{1,86}$ при нагреве теряет преимущественно углерод, превращаясь в $UC_{1,07\pm0,05}$ с периодами кристаллической решетки $a_0 = 3{,}523 \pm 0{,}002$ Å, $c_0 = 5{,}996 \pm 0{,}003$ Å.

Как показал анализ образцов и конденсата, состав $UC_{1,07}$ при испарении не изменяется. Авторы цитируемой работы не приводят величин поверхности образцов, что лишает возможности определить скорость испарения по приведенным данным.

Отметим, что работа [303] выполнена надежным дифференциальным методом Кнудсена в достаточно высоком вакууме. Полученные данные по давлению пара урана над системой дикарбид урана — графит являются в достаточной степени надежными.

Исследование давления пара над системой дикарбид урана — графит при 2010—2893° K проведено эффузионным методом Кнудсена в [291]. Авторы использовали препарат, полученный при нагреве шихты при 2270° K в течение 4 *ч* из двуокиси урана (чистота 99,9%) и графита.

Методические особенности экспериментов описаны нами при рассмотрении системы торий — углерод. Отметим только, что в работе применяли испарители с площадью отверстия истечения $4{,}87 \cdot 10^{-2}$ и $9{,}37 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}. Результаты измерения давления пара над системой дикарбид урана — графит при использовании первого отверстия истечения приведены в табл. 92. Давление пара (*атм*)

урана над изучаемой системой удовлетворительно описываются температурной зависимостью

$$\lg P_U = (4{,}76 \pm 0{,}47) - \frac{28\,400 \pm 1100}{T}. \qquad \text{(IV.182)}$$

Оценка теплоты реакции диссоциации дикарбида урана по второму закону термодинамики на основании данных табл. 92 и уравнения (IV.182) привела к значению 130 ± 5 *ккал/моль* для средней температуры интервала исследования. Выполненные измерения давления пара урана над системой дикарбид урана — графит при 2359° K для испарителей, имеющих площадь отверстия истечения 1,2 *см*^{2}, привели к величинам одного порядка с данными табл. 92. Это позволило авторам [291] заключить, что коэффициент испарения дикарбида урана близок к единице. Отметим, что эти опыты проводились в области температур, при которых в газовой фазе над рассматриваемой системой концентрация газообразных молекул карбида урана невелика. При более высоких температурах давление пара, видимо, будет более чувствительно к параметрам испарителя.

Близкие к данным [291] значения давления пара урана над системой дикарбид урана — графит получены в [304] при исследовании испарения этой системы эффузионным методом Кнудсена при 2001—2171° K.

В [304] использовали графитовую испарительную камеру, содержащую смесь дикарбида урана и углерода. Изменение веса эффузионных ячеек определяли с помощью полуавтоматических весов. Давление пара (*атм*) урана над системой дикарбид урана — графит удовлетворительно описываются температурной зависимостью

$$\lg P_U = 6{,}81 - \frac{31\,170}{T}. \qquad \text{(IV.183)}$$

Давление пара металла над системой UC_2 — C измерено при 1910—2660° K в [305]. Температурная зависимость парциального давления пара (*атм*) урана, по данным [305], имеет вид

$$\lg P_U = 5{,}03 - \frac{27\,600}{T}. \qquad \text{(IV.184)}$$

Для сравнения на рис. 39 приведены давления пара урана, полученные авторами рассмотренных работ. По нашему мнению, для практического применения можно рекомендовать результаты [302, 305].

Сведения о составе пара над UC в области высоких температур приведены в [297, 298, 302].

Как уже отмечалось, работа [302] выполнена наиболее тщательно и, главное, в ней использовались надежно аттестованные препараты. Методические особенности измерений описаны нами ранее. При исследовании состава и давления пара над монокарбидной фазой урана применяли графитовые испарители, внутрь которых помещали танталовый контейнер.

По данным масс-спектрометрических исследований [302], газовая фаза над монокарбидом урана имеет состав, аналогичный газовой фазе дикарбида урана. По крайней мере, даже для карбида состава $UC_{0,995}$ в парах имеются в достаточных для идентификации количества газообразных молекул UC_2. Полученные автором [302] температурные зависимости давления пара (*атм*) урана над насы-

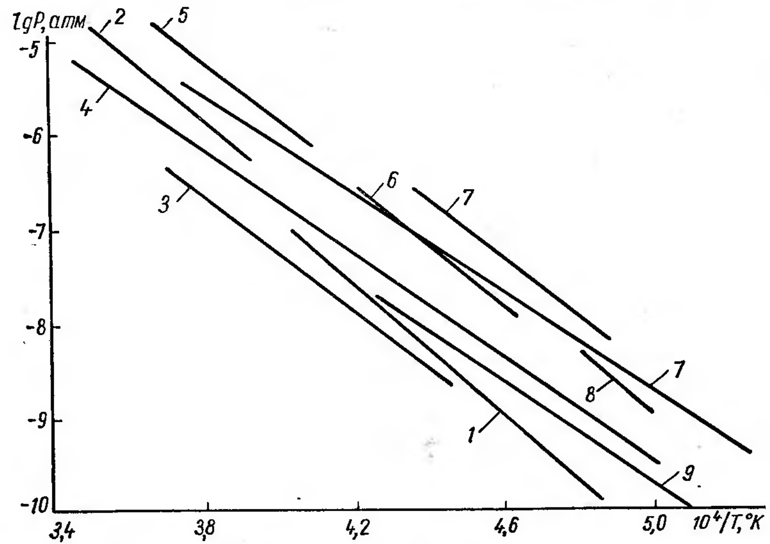


Рис. 39. Парциальные давления пара урана над дикарбидом урана по: *1, 2* — [296]; *3* — [300]; *4* — [291]; *5* — [301]; *6* — [302]; *7* — [305]; *8* — [304]; *9* — [303].

щенным углеродом ураном и карбидами $UC_{0,930}$, $UC_{0,995}$ и $UC_{1,078}$ при 1800—2300° К удовлетворительно описываются уравнениями, соответственно

$$\lg P_U = 6,02 - \frac{24\,990}{T}, \qquad (IV.185)$$

$$\lg P_U = 5,508 - \frac{24\,100}{T}, \qquad (IV.186)$$

$$\lg P_U = 7,71 - \frac{31\,210}{T}, \qquad (IV.187)$$

$$\lg P_U = 9,02 - \frac{35\,010}{T}. \qquad (IV.188)$$

Сведения о давлении пара и характере испарения монокарбида урана, кроме указанных работ, изложены в [305—314].

Впервые исследование испарения монокарбида урана при 1950—2100° К проведено авторами [306]. Испарение проводили из танталовых тиглей длиной 30—40 и диаметром 3—4 *мм*. Во всех случаях отношение диаметра отверстия к длине тигля не превышало 1 : 5.

Разработанная установка состоит из двух камер, соединенных между собой. В верхней расположена высокотемпературная печь, а в нижней — на массивной плите установлены аналитические весы для непрерывного взвешивания испарителя. Чувствительность весов около $1 \cdot 10^{-4}$ *г/дел*. Регистрацию убыли веса испарителей проводили до и после нагрева при высоких температурах.

Так как к моменту выполнения работы состав пара над монокарбидом урана был неизвестен, то авторы [306] на основании постоянства состава твердой фазы полагали, что при высоких температурах монокарбид урана сублимирует.

$$UC_{тв} = UC_{газ}. \qquad (IV.189)$$

Температурная зависимость вычисленных давлений пара (*атм*) имеет вид

$$\lg P_{UC} = 18,43 - \frac{49\,200}{T}. \qquad (IV.190)$$

Оценка теплоты сублимации монокарбида урана привела к значению 224,8 *ккал/моль*. Отмечая постоянство твердой фазы использованного препарата, авторы [306] не указывают ее состав, что в значительной мере затрудняет возможность сравнения результатов этой работы с данными других исследователей.

Исследование испарения монокарбида урана эффузионным методом Кнудсена выполнено авторами [305, 311, 312]. По данным работы [305], давление пара (*атм*) урана над монокарбидом при температурах 1910—2660° К описывается температурной зависимостью:

$$\lg P_U = 6,08 - \frac{27\,800}{T}. \qquad (IV.191)$$

Вычисленное по второму закону термодинамики на основании уравнения (IV.191) значение теплоты реакции диссоциации находится в удовлетворительном соответствии с величиной, найденной авторами [311] при исследовании испарения монокарбида урана эффузионным методом Кнудсена в области температур 1900—2400° К. Однако давления пара урана, измеренные в [311], примерно на порядок выше, чем в [305]. Температурная зависимость парциального давления пара (*атм*) урана над его монокарбидом, по данным [311], выражается уравнением

$$\lg P_U = 10,054 - \frac{28\,090}{T}. \qquad (IV.192)$$

В работе [312] исследование испарения монокарбидной фазы урана выполнено при температурах 2250—2500°К. Использованные авторами препараты получали из гидридов урана при их нагреве с графитом при 1700° К и, по данным химических анализов, имели составы, близкие $UC_{1,0}$ и $UC_{1,1}$. Содержание азота и кислорода в образцах было 630 и 500 миллионных долей, соответственно. Период кристаллической решетки препаратов составлял $4,9608 \pm 0,0004$ Å. Карбиды испаряли из вольфрамовых ячеек. Давление

пара вычисляли на основании определения веса конденсата, собранного на алюминиевых мишенях. Его количество определяли химическим и активационными анализами. Интересно отметить, что авторы не обнаружили в нем карбидных фаз урана.

Температурная зависимость давления пара (*атм*) урана над карбидом состава $UC_{0,983}$, по данным [312], удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg P_U = 4{,}785 - \frac{25\,700}{T}. \qquad (IV.193)$$

При испарении препаратов монокарбида урана с отношением $C/U > 1$ наблюдается заметное взаимодействие карбида с материалом испарителя (вольфрам) и повышение скорости испарения. Этот эффект происходит особенно активно в начальный период нагрева. С целью исключения этого явления авторы производили экстраполяцию изотерм зависимостей $\lg P - 1/T$ на нулевое время. Полученная таким образом температурная зависимость давления пара (*атм*) урана над $UC_{1,1}$ имеет вид

$$\lg P_U = 4{,}41 - \frac{26000}{T}. \qquad (IV.194)$$

Расчет теплот реакций диссоциаций по второму закону термодинамики на основании уравнений (IV.193) и (IV.194) привел к значениям 117,5 и 119 *ккал/моль*, соответственно, что хорошо согласуется с данными [302].

В отличие от работ, посвященных изучению поведения дикарбида урана при высоких температурах, которые выполнены эффузионным методом, при исследовании испарения монокарбида урана применяли метод Ленгмюра [308—310, 313, 314]. Если в первом случае можно получить данные по давлению пара, дающие надежную информацию о термохимических параметрах изучаемых веществ, то во втором — сведения о практических возможностях использования того или иного вещества при высоких температурах.

Выполненные исследования испарения монокарбидной фазы урана привели к плохо согласующимся данным по давлению пара. Как правило, в этих работах величины давления пара на несколько порядков ниже, вычисленных по надежным термохимическим параметрам или полученных по методу Кнудсена. Проведенные измерения методом испарения с открытой поверхности позволили заключить, что при нагреве в вакууме монокарбид урана испаряется конгруэнтно при составе, близком к выражению $UC_{1,00} - UC_{1,1}$.

В одной из последних публикаций [314] исследование испарения монокарбида урана методом Ленгмюра выполнено при 2250—2525° K. Авторы [314] использовали образцы монокарбида урана, близкие по составу к стехиометрическому. Содержание кислорода и азота в препаратах составляло менее 1000 миллионных долей. Плотность образцов составляла 92—95% от теоретического значения.

Скорость испарения определяли по изменению веса образцов с помощью помещенных в вакуум автоматических весов. Нагрев

образцов производили токами высокой частоты. Температуру измеряли оптическим пирометром по отверстию, имитирующем излучение абсолютно черного тела.

Проведенные в работе [314] опыты по установлению состава конгруэнтного испарения показали, что при температурах 2000—2550° K препараты с содержанием углерода, большим, чем у состава $UC_{1,07\pm0,05}$, преимущественно теряют углерод, а с меньшим — металл.

Температурная зависимость давления пара (*атм*) металла над монокарбидом урана для конгруэнтно испаряющегося состава, близкого к $UC_{1,1}$, по данным авторов [314], имеет вид

$$\lg P_U = 8{,}191 - \frac{36\,240}{T}. \qquad (IV.195)$$

Полагая, что при нагреве монокарбидной фазы урана происходит процесс

$$3UC_{тв} = 3U_{газ} + C_{1\,газ} + \frac{1}{2}C_{2\,газ} + \frac{1}{3}C_{3\,газ}, \qquad (IV.196)$$

авторы [314] оценили на основании данных [315] и [298], соответственно, количество C_1, C_2, C_3, UC_2 и с использованием данных о термодинамических характеристиках участников реакции (IV.196) из работ [21, 150, 151] вычислили по третьему закону термодинамики стандартную теплоту реакции (IV.196). Получено значение $\Delta H^0_{298} = 235{,}1 \pm 2{,}7$ *ккал/моль*.

С количественными результатами [314] хорошо согласуются данные, полученные авторами [309] при исследовании испарения образцов монокарбида урана, содержащих 4,8—5,2 вес. % углерода, в области температур 2253—2523° K.

По [309], парциальное давление пара (*атм*) урана над монокарбидом описывается температурной зависимостью

$$\lg P_U = 8{,}42 - \frac{36\,900}{T}. \qquad (IV.197)$$

Для сравнения на рис. 40 приведены рассмотренные выше результаты исследований испарения монокарбида урана. Как можно видеть из этого рисунка, имеются существенные расхождения между измерениями различных авторов. Нам представляются необходимыми дополнительные исследования испарения UC.

Система Pu — C. Сведения о составе пара над системой плутоний — углерод впервые получены авторами [316]. При изучении системы $PuC + Pu_2C_3$ и $Pu_2C_3 + C$ установлено, что основные компоненты газовой фазы при температурах до 2300° K — атомы плутония. В области более высоких температур (выше 2300° K) в газовой фазе обнаружены молекулы PuC_2.

Впервые исследование испарения дикарбида плутония методом Кнудсена при 2000—2400° K выполнено авторами [317] с использованием графитовых эффузионных камер с графитовыми и танталовыми

диафрагмами. Нагрев ячеек осуществляли в высоком вакууме ($5 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.*) танталовой печью сопротивления. Температуру измеряли оптическим пирометром по эффузионному отверстию, ошибка в ее измерении не превышала 20°.

Дикарбид плутония PuC_2 получали взаимодействием окиси плутония с порошком графита непосредственно в эффузионной камере.

Как известно, при взаимодействии окиси плутония с избытком

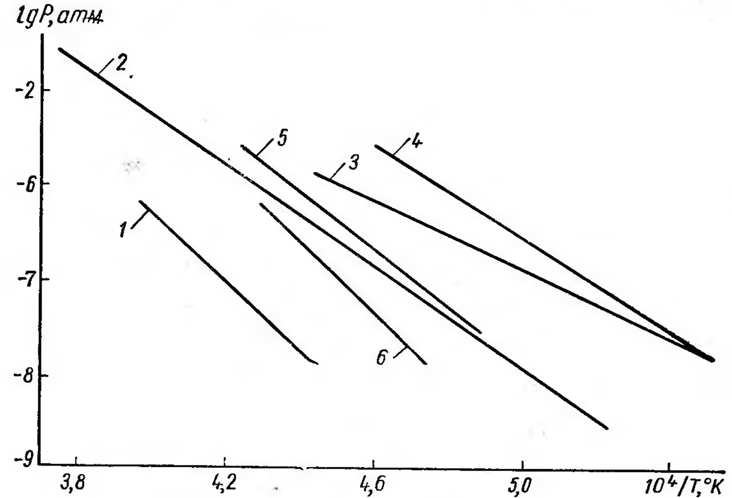


Рис. 40. Парциальные давления пара урана над монокарбидом урана по:
1 — [309]; *2* — [305]; *3—6* — [302].

графита в области температур 1800—2000° К образуется смесь карбидов Pu_2C_3 и PuC_2, а при более высоких температурах преобладает реакция

$$Pu_2C_3 + C = 2PuC_2. \qquad (IV.198)$$

Как показали результаты рентгеновского анализа, при температуре выше 2000° К в эффузионной камере присутствуют только PuC_2 и графит.

Скорость испарения дикарбида плутония определялась по убыли веса эффузионной ячейки. Последнюю загружали и взвешивали в среде сухого аргона. В работе использовались испарители с площадью отверстия истечения 2,2; 1,5 и 0,4 *мм²*. Измерения показали, что скорость испарения при близких температурах изменяется только в пределах ошибок опыта, следовательно, при этом достигается равновесие между газовой и твердой фазами, и коэффициент испарения близок к единице.

Авторы работы [317] полагали, что дикарбид плутония, аналогично дикарбиду урана, при испарении диссоциирует по схеме

$$PuC_{2\,тв} = Pu_{газ} + 2C_{тв}. \qquad (IV.199)$$

Напомним, что при избытке углерода (эффузионная ячейка) состав предельного карбида постоянный. Результаты опытов показали, что логарифм давления пара плутония над его карбидом линейно зависит от обратной температуры и описывается уравнением

$$\lg P_{Pu} = (2{,}779 \pm 0{,}11) - \frac{17\,920 \pm 250}{T}. \qquad (IV.200)$$

Вычисленная на основании (IV.200) теплота реакции диссоциации равна 81,98 *ккал/моль*.

Оценивая изменения теплоемкости компонентов реакции в [317], для (IV.199) нашли значение $\Delta H^0_{298} = 95{,}1$ *ккал/моль*, тогда как оценка этой величины по третьему закону дает значения $\Delta H^0_{298} = 96 - 107$ *ккал/моль*, т. е. наблюдается хорошее совпадение расчетов, что косвенно подтверждает надежность данных по давлению диссоциации.

Интересными с нашей точки зрения являются результаты, полученные в цитируемой работе при выяснении механизма испарения дикарбида плутония.

В предварительно науглероженный танталовый тигель помещали монокарбид плутония PuC (46 ат. % Pu). После его нагрева при 2023° К в течение 30 *ч* оказалось, что в тигле образовались два слоя — верхний содержал Pu_2C_3, а нижний — PuC и TaC. Следовательно при испарении монокарбида плутония карбид с поверхности обогащается углеродом за счет испарения плутония, превращаясь в полуторный карбид. При дальнейшем нагреве происходит еще большее испарение плутония и в верхнем слое образуется дикарбид плутония PuC_2.

Исследование испарения монокарбида плутония достехиометрического состава в области температур 1770—1840° К выполнено в работе [318]. Образцы, содержащие 43,7 ат.% углерода, нагревали в токе аргона. Полагая, что монокарбид плутония в этих условиях сублимирует, авторы [318] получили температурную зависимость давления пара (*атм*)

$$\lg P_{PuC} = 22{,}3 - \frac{51\,100}{T}. \qquad (IV.201)$$

Пересчет данных [318] в предположении диссоциативного характера испарения монокарбида плутония приводит к значениям давления пара, близким [317].

Выполненная недавно работа [319] по изучению испарения системы плутоний — углерод обобщает более ранние исследования, систем $PuC + Pu_2C_3$ и $Pu_2C_3 + C$ [316], $PuC + Pu_2C_3$ и $PuC_2 + C$ [320], $Pu_2C_3 + C$ [321].

Авторы [319] изучали испарение систем $Pu + PuC$, $PuC + Pu_2C_3$, $Pu_2C_3 + C$, $PuC_2 + C$ при температурах 1500—2500° К. Препараты готовили нагреванием смеси гидрида плутония и графита в вакууме при 1700—2000° К. Химическими анализами установлено наличие в образцах от 500 до 1000 миллионных долей азота и кислорода. Если

содержание последнего удавалось существенно понизить, за исключением Pu + PuC, высокотемпературным отжигом, то содержание азота уменьшить не удавалось.

Измерения проводили по методике [312], описанной при рассмотрении системы уран — углерод, с использованием вольфрамовой эффузионной ячейки. Исходя из данных о составе пара над карбидом плутония [316], авторы показали, что при нагреве систем $Pu_2C_3 - C$, $PuC_2 - C$, $Pu_2C_3 - PuC_2$ и $PuC - Pu_2C_3$ происходят, соответственно, процессы

$$PuC_{1,5\,тв} = Pu_{газ} + 1{,}5C_{граф}, \qquad (IV.202)$$

$$PuC_{2\,тв} = Pu_{газ} + 2C_{граф}, \qquad (IV.203)$$

$$4PuC_{1,5\,тв} = Pu_{газ} + 3PuC_{2\,тв}, \qquad (IV.204)$$

$$2{,}5PuC_{0,9\,тв} = Pu_{газ} + 1{,}5PuC_{1,5\,тв}. \qquad (IV.205)$$

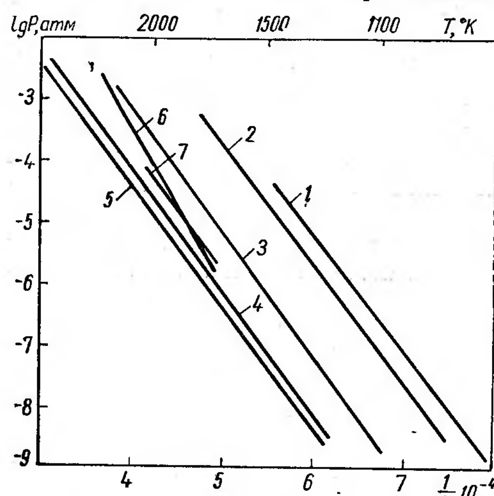


Рис. 41. Парциальное давление пара плутония над системой плутоний — углерод:
1 — Pu; 2 — Pu (0,C) + Pu_2C_3, 3 — Pu_2C_3 + PuC; 4 — Pu_2C_3 + C; 5 — Pu_2C_3 + C; 6 — PuC_2 + + Pu_2C_3; 7 — данные [317].

Вычисленные по количеству конденсата давления пара (*атм*) металла над системами (IV.202) — (IV.205), описывается температурными зависимостями, соответственно

$$\lg P_{Pu} = 4{,}23 - \frac{20\,200}{T}, \qquad (IV.206)$$

$$\lg P_{Pu} = 3{,}15 - \frac{18\,150}{T}, \qquad (IV.207)$$

$$\lg P_{Pu} = 6{,}8 - \frac{25\,200}{T}, \qquad (IV.208)$$

$$\lg P_{Pu} = 4{,}3 - \frac{18\,800}{T}. \qquad (IV.209)$$

Полученные в [319] давления пара удовлетворительно согласуются с данными [312] и [320].

Для сравнения на рис. 41 приведены результаты исследования испарения препаратов системы плутоний — углерод. В заключение отметим, что достоверность давлений пара над изучаемыми системами в значительной степени определяется надежностью сведений о составе газовой фазы.

ГЛАВА V

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ

Система Li — C. Как отмечается в [322], стандартная теплота образования Li_2C_2 определена автором [323] по измерениям теплового эффекта растворения карбида в воде. Получено значение $\Delta H^0_{f,298} = -13{,}9$ *ккал/моль*.

В работе [24] рекомендовано для практического использования $\Delta H^0_{f,298} = -14{,}2$ *ккал/моль*.

Система Na — C. Теплота образования Na_2C_2 была установлена исходя из измерения его теплот растворения в разбавленной серной [324] и соляной [325] кислотах. Значения $\Delta H^0_{f,298} = 4{,}4$ и 4,1 *ккал/моль*, соответственно, нуждаются в уточнении.

Система Ca — C. Исследование ΔH^0_f карбида кальция на основании калориметрического определения тепловых эффектов растворения выполнено в [326—329]. Обобщение более ранних результатов проведено авторами [329]. Поэтому, не останавливаясь подробно на рассмотрении методических особенностей работ [326—328], отметим, что авторы [326] получили $\Delta H^0_{f,298} = -17{,}3$ *ккал/моль*. В [327, 238] исследовали вещества, содержащие 80 и 92,6% дикарбида кальция, и получены значения $\Delta H^0_{f,298} = -14{,}1$ и $-15{,}8$ *ккал/моль*, соответственно.

Авторы [329] изучали энтальпию растворения дикарбида кальция в соляной кислоте калориметрическим методом. В работе использовали дикарбид, имеющий от 94,1 до 97,9 вес.% основного продукта. Состав использованных проб карбида представлен в табл. 93. Кальций, по данным химических анализов, имел 99,6 вес.% основного продукта. Главная примесь (0,4 вес.%) — магний. Препарат растворяли в соляной кислоте при 291,2° K, а две пробы — при 298,2° K.

Так как другие примеси, за исключением CaO, в препаратах дикарбида кальция были примерно постоянными, авторы [329] полагали, что вклад, обусловленный примесями, в теплоту разложения дикарбида в кислоте будет постоянен. На основании этого была построена зависимость теплового эффекта разложения карбида от содержания в нем окиси кальция. Путем экстраполяции на нулевое содержание последней было оценено значение энтальпии разложения дикарбида кальция в соляной кислоте.

Из рассмотрения реакций:

$$CaC_2 + 2HCl = CaCl_2 + C_2H_2, \quad (V.1)$$

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2, \quad (V.2)$$

$$2C + H_2 = C_2H_2 \quad (V.3)$$

и используя данные работы [99] по тепловому эффекту реакции (V.3), авторы получили $\Delta H^0_{f,251,2°K}$ $(CaC_2) = -14,2 + 0,4$ *ккал/моль*. Это значение удовлетворительно согласуется с данными работы [327].

Стандартную теплоту образования карбида кальция чистотой 99% измеряли методом сжигания [330]. Методические особенности

Таблица 93

Химический состав проб карбида кальция (вес.%) [329]

CaC_2	CaO	MgO	$CaCO_3$	C	Fe
94,1	5,0	0,24	0,17	0,32	0,09
95,0	3,7	0,42	0,37	0,30	0,10
95,6	3,8	0,24	0,17	0,32	0,09
96,1	2,7	0,24	0,37	0,30	0,10
97,9	1,3	0,42	0,37	0,40	0,10

этой работы в статье не приводятся. Отметим, что полученное значение $\Delta H^0_{f,298} = -10,6$ *ккал/моль* по абсолютной величине несколько меньше всех известных данных теплоты образования дикарбида кальция.

Оценка $\Delta H^0_{f,298}$ дикарбида кальция проведена в [159] по результатам исследования испарения этого соединения. Комбинированием среднего значения стандартной теплоты диссоциации дикарбида (55,5 ± 1,5) и теплоты сублимации кальция (42,4 ± 0,4 *ккал/г-ат*) [199] было получено значение $\Delta H^0_{f,298}$ $(CaC_2) = -13,1 + 1,5$ *ккал/моль*, что в пределах ошибок определения согласуется с данными [327, 329]. Нам представляется, что значение стандартной теплоты образования дикарбида кальция в работе [329] является надежным.

Система Sr — C. Калориметрические определения теплоты образования карбида стронция отсутствуют. Оценка $\Delta H^0_{f,298}$ дикарбида стронция проведена авторами [160] на основании исследования этого соединения. Комбинированием стандартной теплоты реакции дикарбида (59,3*ккал*) с теплотой сублимации стронция (39,1*ккал/г-ат*) [21] получено значение $\Delta H^0_{f,298}$ $(SrC_2) = -20,2 \pm 3$ *ккал/моль*. Сведения о теплоте образования дикарбида стронция нуждаются в подтверждении.

Система Ba — C. Стандартная теплота образования дикарбида бария определена авторами [160, 162, 163, 331]. Оценка ΔH^0_f карбида бария в [160, 162, 163] была проведена на основании результатов

исследования испарения этого соединения. Получены значения теплоты образования дикарбида бария — 19,5 ± 3; — 12,4 ± 4 и —30,1 ± 4 *ккал/моль* соответственно. Величина, найденная в [162], занижена по абсолютному значению из-за наличия в испарителях излишка свободного металла. Истинное значение теплоты образования дикарбида бария, видимо, лежит в пределах между данными работ [160] и [163].

Установленная в [331] величина стандартной теплоты образования дикарбида бария при измерении теплового эффекта растворения в воде дикарбида с большим количеством примесей $\Delta H^0_{f,298} = -5$ *ккал/моль*, по нашему мнению, ошибочна.

Необходимо проведение дополнительных, главным образом калориметрических, измерений стандартной теплоты образования дикарбида бария из элементов.

Система Be — C. Теплота образования карбида бериллия была определена автором [165] на основании данных исследования испарения при рассмотрении реакций

$$2Be_{газ} + C_{тв} = BeC_{2тв}; \quad \Delta G^0_T = 9,152 \lg P, \quad (V.4)$$

$$2Be_{тв} = 2Be_{газ}; \quad \Delta G^0_T = 9,152 \lg P^0, \quad (V.5)$$

$$2Be_{тв} + C_{тв} = Be_2C_{тв}; \quad \Delta G^0_T = 9,152 (\lg P - \lg P^0). \quad (V.6)$$

Используя температурную зависимость давления пара чистого бериллия [332] и давление диссоциации карбида по формуле

$$\partial(\Delta G^0_T/T)/\partial T = -\Delta H^0_T/T^2, \quad (V.7)$$

была вычислена температурная зависимость $\Delta H^0_{f,T}$ карбида бериллия

$$\Delta H^0_{f,T} = 1,331 \cdot 10^{-3}T^2 - (27\,328 + 5000). \quad (V.8)$$

Для средней температуры интервала исследований было получено $\Delta H^0_{1500} = -24,3$ *ккал/моль*. Полагая, что ΔC_p реакции равно нулю, автор [165] определил стандартную теплоту образования карбида бериллия из элементов $\Delta H^0_{f,298} = -21,8 \pm 5$ *ккал/моль*.

В более поздней работе [333] стандартная теплота образования карбида бериллия была оценена на основании результатов исследования равновесия реакции восстановления окиси бериллия углеродом. Установленные значения для реакции восстановления ($\Delta H^0_{f,298} = 98,1$ *ккал/моль*, $S^0_{298} = 44,08$ *э.е* и $\Delta F^0_{298} = 85$ *ккал/моль*) с использованием термодинамических данных работ [334, 335] для реакций

$$Be_{тв} + {}^1/_2CO_{2\,газ} = BeO_{тв} + {}^1/_2C_{граф}, \quad (V.9)$$

$${}^1/_2CO_{2\,газ} + {}^1/_2C_{граф} = CO_{газ} \quad (V.10)$$

привели к $\Delta H^0_{f,298}$ $Be_2C = -32,8$ *ккал/моль*. Данные работы [222] по теплоте образования карбида бериллия, как и рекомендованное в [336] значение — 13,0 ± 5 *ккал/моль*, нам представляются ошибочными.

В [337] проведено определение стандартной теплоты образования Be_2C путем сопоставления теплот растворения карбида и металлического бериллия в соляной кислоте при 383° К. В работе использовали два препарата карбида (чистота 96 и 94,1%) и металл (чистота 99,93%). Основными примесями были свободный углерод и нерастворимые окислы. Полученные соответствующие теплоты растворения карбида и металла привели к стандартной теплоте образования ΔH^0_{f298} Be_2C = — 27,96 ± 0,21 *ккал/моль*. Для стандартной теплоты образования карбида бериллия в жидком состоянии в [24] рекомендуется значение $\Delta H^0_{f,298} =$ = —3,798 *ккал/моль*.

Система Mg — C. Исследование теплоты образования дикарбидов магния выполнено в работе [336] путем измерения тепловых эффектов растворения. Использованные в [336] препараты, по данным анализов, содержали (вес.%): 70 MgC_2, 0,83 Mg, 16,4 C, 85 Mg_2C_3, 0,81 Mg_2C_3 и 9,4 C. Карбиды растворяли в разбавленной соляной кислоте. Согласно проведенным измерениям, для реакций

$$Mg_{тв} + 2C_{граф} = MgC_2 \qquad (V.11)$$

$$2Mg_{тв} + 3C_{граф} = Mg_2C_{3\,тв} \qquad (V.12)$$

получены значения $\Delta H^0_{f,298} = 21 \pm 5$ и 18 ± 4 *ккал/моль*.

Невысокая чистота карбидов и относительно низкая точность установленных в [336] конечных значений теплот образования обусловливают необходимость дополнительных определений стандартных теплот образования карбидов магния.

Система B — C. Исследование теплоты образования карбида B_4C выполнено в работах [338, 339] с использованием калориметрической бомбы.

Авторы [338] изучали карбид, который, по данным химических анализов, содержал (вес.%): 77,81 B и 21,63 C, что в пределах ошибок анализов соответствовало B_4C. Основная примесь — железо (около 0,16 вес.%).

Навески 0,7 *г* карбида, помещенные в стальные, платиновые и кварцевые контейнеры, сжигали в кислороде. Наиболее успешным оказалось использование кварцевых контейнеров.

Полагая, что происходит реакция

$$B_4C_{тв} + 4O_2 = 2B_2O_{3\,аморф} + CO_2, \qquad (V.13)$$

авторы цитируемой работы на основании измеренного теплового эффекта сжигания 683,8 ± 2,2 *ккал/моль* и литературных данных [99, 340] по теплотам образования B_2O_3 и CO_2 вычислили стандартную теплоту образования B_4C из элементов — $\Delta H^0_{f,298} = 13,8 \pm$ ± 2,7 *ккал/моль*. Следует отметить, что сгорание пробы карбида бора в [338] не было полным, о чем свидетельствует меньшее, чем следует из расчета, количество CO_2 и B_2O_3 после сжигания. Некоторое занижение величины $\Delta H^0_{f,298}$ обусловлено также недостаточно надежным значением теплоты образования B_2O_3.

В [339] теплоту образования B_4C определяли по теплоте сгорания карбида бора во фторе. Авторы [339] использовали карбид, содержащий (вес.%): 79,29 B и 20,6 C, что соответствует выражению $B_{4,222}C$. Проведенные анализы показали, что препарат также содержит (вес.%): 0,005 Al; 0,004 Ca; 0,001 Cu; 0,008 Fe; 0,001 Mg; 0,001 Mn; 0,023 Si; 0,004 Zr; 0,001 Ti; 0,563 B_2O_3; 0,374 BN. Для проведения экспериментов исходный карбид был смешан с политетрафторэтиленовым порошком.

Смесь сжигали в никелевой бомбе при давлении 21 *атм* фтора. Продукты сгорания анализировали масс-спектрометром и инфракрасным спектрометром. По данным этих анализов, установлено, что основные продукты сжигания — тетрафторид углерода и трифторид бора.

$\Delta H^0_{f,298}$ рассчитывали из тепловых эффектов сжигания двух реакций

$$B_{4,222}C_{тв} + 8,333F_{2\,газ} = 4,222BF_{3\,газ} + CF_{4\,газ}, \qquad (V.14)$$

$$B_4C_{тв} + 8F_{2\,газ} = 4BF_{3\,газ} + CF_{4\,газ}. \qquad (V.15)$$

На основании теплот сгорания 1350,1 и 1289,9 *ккал/моль*, соответственно, для реакций (V.14) и (IV.15) с учетом $\Delta H^0_{f,298} CF_4 =$ = — 222,87 [341] и $\Delta H^0_{f,298} BF_3 =$ — 271,03 *ккал/моль* [342] получено значение стандартной теплоты образования B_4C $\Delta H^0_{f,298} =$ = —17,1 ± 2,7 *ккал/моль*. Сведения о теплоте образования твердого B_4C также приведены в [343—345]. Авторы [343, 344] приводят вычисленное косвенным методом значение $\Delta H^0_{f,298} B_4C =$ = — 66 *ккал/моль*, что почти в три раза выше величин, полученных другими авторами [24]. В [345] при сжигании теллура во фторе установлено значение теплоты сжигания карбида бора, равное —23,41 *ккал/мг*. В [24] для $\Delta H^0_{f,298}$ карбида бора в жидком состоянии рекомендуется значение 14,684 *ккал/моль*, а для $BC_{газ}$ и $BC_{2\,газ}$ — 198 и 171 *ккал/моль* соответственно.

Система Al — C. Теплоты образования карбида алюминия исследовали в работах [346—352] калориметрическим методом. Авторы [346] сжигали карбид алюминия в кислороде, полагая, что в продуктах сгорания содержатся корунд и CO_2, т. е.

$$Al_4C_{3\,тв} + 6O_2 = 2Al_2O_{3\,тв} + 3CO_2. \qquad (V.16)$$

Получено значение теплоты сжигания $\Delta H^0_{293} = -1047,6 \pm$ ± 3 *ккал/моль*. С учетом теплоты сжигания алюминия $\Delta H^0_{293} =$ = — 392,4 ± 0,4 *ккал/моль* была вычислена теплота образования карбида алюминия $\Delta H^0_{f,293} = -20 \pm 3$ *ккал/моль*. Повторное определение теплоты сгорания алюминия [347] и соответствующий пересчет ранее опубликованных данных привел к величине $\Delta H^0_{f,298}$ Al_4C_3 = —40 *ккал/моль*. Если же использовать для пересчета первичных данных работы [346] более надежное значение по теплоте образования корунда $\Delta H^0_{f,298} = 400,4 \pm 0,3$ *ккал/моль* [353], то

стандартная теплота образования карбида алюминия из элементов окажется равной — 48,6 *ккал/моль*.

Не останавливаясь на методических особенностях выполнения работ [348—350], отметим, что авторы сжигали в кислороде недостаточно чистые препараты карбида алюминия и получали для реакции (V.16) величины теплот — 824, —825,1 и — 991,8 *ккал/моль*, соответственно.

Подробное исследование сжигания карбида алюминия в кислороде проведено в [351]. Исходный карбид готовили нагреванием стехиометрической смеси алюминия и ламповой сажи в аргоне при 2073° К. По данным химического анализа, образцы содержали (вес. %): 94,6 Al_4C_3, 24,48 $C_{общ}$, 0,8 $C_{своб}$, 1,2 Al, 1,3 AlN, 2,19 Al_2O_3, 0,06 Fe. Проведенный спектральный анализ препаратов показал наличие (вес. %): Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V и Zr от 0,001 до 0,01 каждого.

Анализ продуктов сгорания показал, что они в основном состоят из CO_2 и NO_2, а твердая фаза — из α-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3, которые можно было разделить.

Исходя из теплоты сгорания карбида алюминия $\Delta H_{f,298} = -1033,3 \pm 1$ *ккал/моль*, вычисленной с учетом поправок на теплоты сгорания примесей и теплоты превращения δ-Al_2O_3 $\rightarrow$ α-Al_2O_3, а также литературных данных по $\Delta H^0_{f,298} CO_2 = -94,05 \pm 0,01$ *ккал/моль* [99], $\Delta H^0_{f,298}$ α-$Al_2O_3 = -400,4 \pm 0,2$ *ккал/моль* [353], получено значение стандартной теплоты образования карбида алюминия $\Delta H^0_{f,298} = -49,7 \pm 1,2$ *ккал/моль*.

Мы не располагаем сведениями о составе карбида алюминия, использованного в работе [352]. При измерении теплоты сжигания карбида в кислороде было найдено значение $\Delta H^0_{f,298}$ $Al_4C_3 = -53,4 \pm 2,0$ *ккал/моль*, которое в пределах ошибки измерения согласуется с данными [351].

Авторами [12] приведены результаты определения теплоты образования карбида алюминия. Для реакции (V.16) установлен тепловой эффект — 1035,4 ± 7,5 *ккал*. При использовании $\Delta H^0_{f,298}$ $Al_2O_3 = -400,0 \pm 1,5$ *ккал/моль* и $\Delta H^0_{f,298}$ $CO_2 = -94,05 \pm 0,1$ *ккал/моль* рассчитана $\Delta H^0_{f,298}$ карбида алюминия $-46,7 \pm 10,8$ *ккал/моль*. Авторы [12] не приводят сведений о составе карбида алюминия и методических особенностях проведения экспериментов по сжиганию.

Стандартная теплота образования карбида алюминия была определена в [337] на основании измерения теплового эффекта растворения. Авторы работы использовали два образца карбида, синтезированных из элементов. По данным химических анализов, они содержали (вес. %): 95,8 и 97,5 Al_4C_3, 0,2 и 0,0 Al, 0,45 и 0,55 растворимых окислов, 3,6 и 2,05 $C_{своб}$, 0,004 и 0,005 N. Растворение производили в соляной кислоте. Из тепловых эффектов растворения $\Delta H^0_{раств.383° К}$ 4 Al $= -505,32 \pm 0,32$ *ккал/моль* и $\Delta H^0_{раств.383° К}$ $Al_4C_3 = -511,30 \pm 0,38$ *ккал/моль* с учетом термодинамических характеристик участников реакции растворения [24] найдено значение стандартной теплоты образования $\Delta H^0_{f,298} Al_4C_3 = -49,5 \pm 0,57$ *ккал/моль*.

Кроме калориметрических измерений, выполнено ряд исследований высокотемпературных равновесий процессов с участием карбида алюминия, на основании которых может быть вычислена теплота образования этого вещества.

В работе [175] по теплоте реакции диссоциации, полученной при исследовании испарения системы алюминий — углерод, $\Delta H^0_{1600} = 349 \pm 10$ *ккал/моль*, приведенной к стандартным условиям, с учетом теплоты сублимации алюминия $\Delta H^0_{s,298} = 77,5$ *ккал/г-ат* [21] вычислено $\Delta H^0_{f,298} Al_4C_3 = -51 \pm 10$ *ккал/моль*.

При использовании полученного авторами [176] по третьему закону термодинамики значения стандартной теплоты реакции диссоциации карбида алюминия $\Delta H^0_{298} = 366 \pm 2,4$ *ккал/моль* и $\Delta H^0_{s,298}$ Al $= 78 \pm 0,4$ *ккал/моль* [24] стандартная теплота образования карбида алюминия будет равна -54 ± 4 *ккал/моль*.

В [354] при измерении активности алюминия в Al_4C_3 при 1193° К было установлено значение свободной энергии образования карбида алюминия, равное —35,8 *ккал/моль*. С учетом термодинамических характеристик Al_4C_3, вычисленных по данным работы [104], $Al_{газ}$ и $C_{тв}$ [99] оценка стандартной теплоты образования карбида алюминия, по первичным данным автора [354], приводит к значению —51,2 *ккал/моль*.

Для практического применения, по нашему мнению, можно рекомендовать значения стандартной теплоты образования карбида алюминия, полученные авторами [351, 337]. Согласно рекомендации [24], теплота образования $AlC_{газ}$ при 298° К равна 164,8 *ккал/моль*.

Система Si — C. По данным измерений и оценок, $\Delta H^0_{f,298}$ карбида кремния лежит в пределах от —3 до —44 *ккал/моль*. Автор [355] измерял теплоты сгорания графита, кремния и карбида кремния в перекиси натрия и по этим данным вычислил теплоту образования карбида кремния $\Delta H^0_{f,298} = -3$ *ккал/моль*. Авторы работы [356] устранив ряд неточностей, допущенных в [355], касающихся протекания побочных реакций и анализа продуктов сгорания, для теплоты образования карбида кремния нашли значение $\Delta H^0_{f,298} = -26,7 + 2,1$ *ккал/моль*.

Определение теплоты образования гексагональной и кубической модификаций карбида кремния при их сжигании в кислороде выполнено авторами [106]. Полагая, что при сгорании SiC образуется в основном кристабалит, как это имеет место при сгорании элементарного кремния с учетом $\Delta H^0_{f,298} SiO_2 = -209,9$ *ккал/моль*, полученной из данных по сжиганию кремния в кислороде [357], по теплотам сгорания, равным 7248,7 и 7276,1 *кал/г*, для β- и α-

модификаций карбида кремния, соответственно, были вычислены значения стандартных теплот образования $\Delta H^0_{f,298}\alpha$-SiC = — 12,3 ± ± 0,9 и $\Delta H^0_{f,298}$ β-SiC = — 13,4 ± 0,92 *ккал/моль*.

Если же использовать при расчетах более надежное значение стандартной теплоты образования SiO_2 $\Delta H^0_{f,298}$= —217,72±0,34 *ккал/моль* [188] или $\Delta H^0_{f,298}$ = — 217,5 ± 0,5 *ккал/моль* [358], то конечное значение стандартной теплоты образования карбида кремния будет на 7—8 *ккал* более отрицательно.

Определение теплоты образования SiC калориметрическим методом проведено в [359]. Авторы измеряли тепловые эффекты сжигания карбида кремния, кремния и углерода во фторе и по этим данным нашли $\Delta H^0_{f,298}$ SiC = —31 ± 6 *ккал/моль*. Высокое значение $\Delta H^0_{f,298}$ карбида кремния, по-видимому, обусловлено использованием недостаточно чистых кремния и фтора.

Оценка теплоты образования карбида кремния выполнена рядом авторов косвенным методом путем определения свободной энергии образования карбида при исследовании равновесий.

В работах [360—362] исследовали растворение карбида кремния при 1693° К в железе, свинце и серебре. Использованные авторами железо, свинец, серебро и кремний имели чистоту около 99,9%. На основании проведенных экспериментов были получены значения свободной энергии образования карбида кремния — 10,7 *ккал/моль* [360],— 10,8 *ккал/моль* [361] и —12,6 *ккал/моль* [362], которые привели соответственно к величинам стандартной теплоты образования (*ккал/моль*): $\Delta H^0_{f,298}$ β — SiC = — 13,8 [360], $\Delta H^0_{f,298}$ α-SiC = = —14,0 ± 1 [361] и $\Delta H^0_{f,298}\alpha$-SiC = —15,8 ± 0,9 [362]. Следует отметить, что при повторном исследовании растворимости β-SiC в железе [363] растворимость кремния в железе оказалась несколько меньшей, чем в [360]. Найденные при этом значения свободной энергии образования карбида кремния при 1823 и 1873° К, соответственно, равны — 11,6 и 11,0 *ккал/моль*.

Исследование константы равновесия реакции

$$SiO_{2\,крист} + 3C_{граф} = SiC_{крист} + 2CO_{газ} \qquad (V.17)$$

с целью определения стандартной теплоты образования карбида кремния выполнено в [363—365]. Найденное автором [364] по температурной зависимости константы равновесия реакции (V.17) значение теплоты образования карбида равно — 43,5 *ккал/моль*, в то время как в [365] получено значение — 8,7 ± 3,3 *ккал/моль*. В более поздней работе [363] реакцию (V.17) проводили при P_{CO} = = 1 *ат*. При использовании результатов по исследованию растворимости карбида кремния в железе при 1806° К в цитируемой работе вычислено значение свободной энергии образования β-SiC — 11,6 ± ± 0,9 *ккал/моль*, что с учетом данных работ [188, 358] приводит к стандартной теплоте образования кубической модификации карбида кремния — 15,6 ± 1 *ккал/моль*.

Теплота образования гексагональной модификации карбида кремния была оценена также автором [366]. Используя результаты масс-спектрометрического определения состава пара над системой кремний — углерод [184, 185] в [366] при рассмотрении равновесий двух трехфазных систем пар-карбид кремния — графит и пар-карбид кремния — кремний найдено $\Delta H^0_{f,298}$ α-SiC = — 18,2 ± ± 4 *ккал/моль*.

Определение ΔH^0_f карбида кремния из результатов исследования испарения системы карбид кремния — углерод проведено в [180, 185—189]. Авторы [180] при изучении испарения карбида кремния методом точек кипения пришли к заключению, что теплота образования карбида составляет — 25 *ккал/моль*.

Используя данные по стандартной теплоте сублимации кремния $\Delta H^0_{S,298}$ = 107 ± 3 *ккал/г-ат*, в [185] при сопоставлении теплот реакций

$$Si_{тв} = Si_{газ}, \qquad (V.18)$$

$$SiC_{гекс} = Si_{газ} + C_{граф}, \qquad (V.19)$$

$$Si_{тв} + C_{граф} = SiC_{гекс} \qquad (V.20)$$

вычислена стандартная теплота образования α-SiC, которая оказалась равной —18 ± 4 *ккал/моль*. Это значение хорошо согласуется с величиной $\Delta H^0_{f,298}$ α = SiC = — 17,6 ± 2 *ккал/моль* [187], определенной из данных исследования испарения системы кремний — углерод эффузионным методом Кнудсена при наличии в газовой фазе незначительной концентрации молекул кремния и карбида.

В работе [186], посвященной исследованию испарения α-SiC и β-SiC эффузионным методом Кнудсена, и [189], выполненной с использованием метода резонансного поглощения, не учитывалось наличие в парах над карбидом кремния полиатомных молекул кремния и карбида. Рассчитанные, по данным авторов [186, 189], стандартные теплоты образования гексагональной модификации SiC соответственно равны —12,4 ± 1 и —12,8 ± 0,5 *ккал/моль*. Для β-SiC в [186] найдено значение $\Delta H^0_{f,298}$ = —13,0 ± 1 *ккал/моль*.

Приведенное рассмотрение работ по изучению стандартной теплоты образования карбида кремния указывает на необходимость контрольного определения этого параметра калориметрическим методом на достаточно подробно аттестованных препаратах. Для практического применения можно рекомендовать значения стандартной теплоты образования карбида кремния, полученные в [185, 187, 366].

В справочнике [22], по данным работ [184, 185] для газообразных SiC и SiC_2, даны значения теплот образования $\Delta H^0_{f,0}$ = 177,6 ± 7 и 150,2 ± 7 *ккал/моль*, соответственно.

Система Y — C. Стандартная теплота образования YC_2 была вычислена авторами [201] по данным исследования испарения системы иттрий — углерод.

Из сопоставления тепловых эффектов реакций

$$YC_{2тв} = 2C_{граф} + Y_{газ}, \quad (V.21)$$

$$Y_{тв} = Y_{газ}$$

$\Delta H^0_{298} = 125 \pm 4$ *ккал/моль* и $\Delta H^0_{s,298} = 98 \pm 2$ *ккал/г-ат* [161] найдено $\Delta H^0_{f,298} YC_{2тв} = -27 \pm 6$ *ккал/моль*.

При использовании $\Delta H^0_{s,298} Y$, по данным [199], авторы [203] на основании данных исследования испарения системы дикарбид иттрия — графит вычислили стандартную теплоту образования дикарбида иттрия $\Delta H^0_{f,298} = -21{,}7 \pm 4{,}1$ *ккал/моль*. Калориметрического определения теплоты образования дикарбида иттрия не проводили.

Система Ti — C. Впервые стандартная теплота образования карбида титана состава $TiC_{0,996}$, содержащего около 0,6% примесей, определена автором [367] калориметрическим методом путем сжигания препарата в кислороде. Получено значение $\Delta H^0_{f,298} = -43{,}9 \pm 0{,}4$ *ккал/моль*.

В более поздних работах [368, 369] для ΔH^0_f карбида титана, близкого по составу к стехиометрическому, приведены величины $\Delta H^0_{f,0} = -43{,}55$ и $\Delta H^0_{f,298} = -44{,}921$ *ккал/моль*, соответственно, которые удовлетворительно согласуются с данными [367].

Авторами [371] с использованием высокотемпературного калориметра измерен тепловой эффект реакции

$$Ti_{тв} + C_{граф} = TiC_{тв} \quad (V.22)$$

в области температур 1220—1435° К. Карбид синтезировали в вольфрамовых и корундовых тиглях. По данным выполненных экспериментов, теплота образования карбида титана равна $-45{,}5 \pm 4{,}6$ *ккал/моль*. К сожалению, в [371] сведений о чистоте реагирующих элементов и составе продукта их взаимодействия нет. Авторы [371] отмечают, что на рентгенограммах присутствовали только линии TiC.

Зависимость теплоты образования карбида титана в области гомогенности исследована в [372]. Препараты карбидов титана готовили спеканием спрессованных смесей, полученных совместным растиранием гидрированного йодидного титана, содержащего менее 0,1% примесей, и графита, используемого обычно в качестве электродов в спектральном анализе. Спекание проводили в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* Получены препараты (вес.%): 1. 83,4 Ti, 16, 6 C; 2. 81,2 Ti, 18,6 C; 3. 80,2 Ti, 20,1 C, что соответствует формулам $TiC_{0,79}$, $TiC_{0,91}$, $TiC_{1,00}$, соответственно.

Теплоту образования карбидов титана устанавливали определением теплот сгорания препаратов в кислороде. При расчетах использовали $\Delta H^0_{f,298} TiO_2 = -224{,}9$ [373, 374] и $\Delta H^0_{f,298}$ CO_2 = $-94{,}05$ *ккал/моль* [374]. Получены значения теплот образования карбидов титана (*ккал/г-форм*): $-43{,}7 \pm 0{,}5$ $TiC_{0,79}$, $-49{,}4 \pm 0{,}2$ $TiC_{0,91}$, $-46{,}0 \pm 0{,}5$ $TiC_{1,00}$.

Для состава $TiC_{1,0}$, синтезированного при температуре выше 2000° К, авторы [372] рекомендуют значение $\Delta H^0_{f,298} = -55{,}3 \pm 0{,}3$ *ккал/г-форм*. Такая резкая зависимость стандартной теплоты образования карбида TiC_x от температуры синтеза нам кажется ошибочной. Полученные в [372] данные показывают, что концентрационная зависимость стандартной теплоты образования фазы TiC_x носит линейный характер.

Кроме калориметрических измерений, ΔH^0_f карбида титана, близкого по составу к стехиометрическому, оценена в [206] из результатов исследования испарения системы карбид титана — углерод. Авторами этой работы было получено значение $\Delta H^0_{f,298} TiC_{1,00} = -31{,}33$ *ккал/моль*. Низкая по абсолютному значению величина теплоты образования обусловлена неучтенным испарением углерода через эффузионное отверстие.

Для практического использования можно рекомендовать значения теплот образования карбидов титана, установленные в работе [372].

Система Zr — C. Впервые стандартная теплота образования карбида циркония определена авторами [88] методом сжигания в кислороде. Используемый в работе препарат синтезировали из элементов, он имел состав (вес.%): 88,15 Zr и 11,07 C. При расчетах теплоты образования на основании теплоты сжигания принимали, что изучаемые образцы содержат (вес.%): 94,01—94,72 ZrC, 0,13—0,05 $C_{своб}$ и 5,86 ZrN или 5,23 ZrO. С учетом этих предположений о составе образца изучаемого вещества и данных [322] по теплоте образования двуокиси циркония для стандартной теплоты образования карбида циркония получено значение $-44{,}1 \pm 1{,}5$ *ккал/моль*.

Повторное определение теплоты образования карбида циркония [375] двух составов (вес.%): $ZrC_{0,93}$ (0,11 $C_{своб}$, 0,18 N и 0,17 O) и $ZrC_{0,99}$ (0,12 Ti, 0,07 N и 0,05 O) привело к значению $\Delta H^0_{f,298} = -47{,}0 \pm 0{,}6$ *ккал/моль*. Автором [375] также проведено сжигание в кислороде препарата $ZrC_{0,71}$, содержащего (вес.%): 0,5 O, 0,22 N и 0,12 Ti. По данным выполненных измерений, стандартная теплота образования $ZrC_{0,71}$ составляет $-33{,}1 \pm 0{,}8$ *ккал/моль*.

Теплота образования карбида циркония, близкого по составу к стехиометрическому, оценена автором [216] из результатов исследования испарения. Полученное значение $\Delta H^0_{f,298} = -47{,}7 \pm 5$ *ккал/моль* удовлетворительно согласуется с данными [375].

В [24] для $\Delta H^0_{f,298}$ карбида циркония в жидком состоянии рекомендуется значение $-28{,}386$ *ккал/моль*. Отметим, что для $ZrC_{газ}$, по оценке автора [376], $\Delta H^0_{f,298} = -354{,}7$ *ккал/моль*.

Система Hf — C. Стандартная теплота образования монокарбида гафния установлена калориметрическим методом в работах [85, 375]. Авторы [85] для синтеза препаратов карбида гафния в области гомогенности использовали металлический гафний, содержащий (вес. %): 0,26 Zr и 0,2 примесей (Ca, Fe, Si и др.). Пробы сжигали

в кислороде с использованием калориметра изотермического типа. Продукты сжигания подвергали химическому анализу на несгоревший углерод. Дожигание проводили в токе кислорода при 1370° К. Выходящие газы контролировали на содержание CO_2.

С учетом теплот сгорания для карбидов состава $HfC_{0,67}$, $HfC_{0,78}$, $HfC_{0,91}$, $HfC_{0,96}$, $HfC_{0,99}$ были вычислены стандартные ($\Delta H^0_{f,298}$) теплоты образования (*ккал/моль*): —51,7 ± 0,4; —52,7 ± 0,5; —53,7 ± ± 0,6; —53,3 ± 1,0; 54,2 ± 0,3 с использованием $\Delta H^0_{f,298}\, HfO_2 = -266{,}06$ [377] и $\Delta H^0_{f,298}\, CO_2 = -94{,}05$ [378], соответственно. Следует отметить, что для $HfC_{1,00}$, синтезированного из HfO_2 и C, авторы [85] получили значение $\Delta H^0_{f,298} = -54{,}2 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*. Это хорошее соответствие величине теплоты образования препарата $HfC_{0,99}$, синтезированного из элементов, показывает, что не исключена возможность неучтенного наличия использованных в [85] карбидах связанного кислорода.

Автором [375] для карбида гафния состава $HfC_{0,958}$ установлено значение $\Delta H^0_{f,298} = -50{,}08 \pm 0{,}35$ *ккал/моль*, которое существенно меньше по абсолютному значению величины, полученной для близкого состава в [85].

Нам представляется необходимым повторное, проведенное на препаратах высокой чистоты, определение $\Delta H^0_{f,298}$ карбида гафния в твердом состоянии.

Оцененное автором [376] значение стандартной теплоты образования $HfC_{1,00\,газ}$ равно — 361,7 *ккал/моль*.

Система V — С. Концентрационные зависимости теплот образования карбидов ванадия исследованы авторами [378—380] калориметрическим методом. Низшие карбиды ванадия, используемые в [379, 380], синтезировали при температуре 1950° К в течение 15 *ч* из брикетированной смеси тонкоизмельченных окислов ванадия и сажи. Получены препараты: $VC_{0,698}$, $O_{0,006}$, $VC_{0,668}$, $O_{0,01}$, $VC_{0,579}$, $VC_{0,507}$, $O_{0,001}$, $VC_{0,508}$, $O_{0,005}$, $VC_{0,486}$, $O_{0,008}$, $VC_{0,458}$, $O_{0,001}$, $VC_{0,450}$, $O_{0,017}$, $VC_{0,418}$, $O_{0,018}$. Отметим, что первый образец соответствует нижней границе кубического карбида, а второй и третий состоят из двух фаз.

Химический анализ проб на металл проводили сжиганием в кислороде, а на содержание связанного углерода — весовым методом. Теплоты образования низших карбидов ванадия определяли из тепловых эффектов сжигания исходных препаратов в кислороде. При расчетах теплот образования карбидов ванадия из элементов использовали значение теплоты образования V_2O_5—185,7 *ккал/г-ат*V [381]. В установленные при сжигании значения теплот горения карбидов вводили соответствующие поправки на неполноту окисления углерода и ванадия (полнота горения по углероду колебалась в пределах 98—99,5%), а также на наличие в исходных препаратах примесей.

Вычисленная авторами [379, 380] методом наименьших квадратов зависимость теплот образования низших карбидов ванадия от содержания в них углерода имеет вид:

$$\Delta H^0_{f,298} = (-10{,}1 - 12{,}8x) \pm 0{,}6, \qquad (V.23)$$

где $x = C/V$.

Определение теплот образования кубических карбидов ванадия [378, 381] проведено аналогичным образом. Отметим, что в работе [378] для нахождения теплоты образования окисла ванадия использовали кальциетермический ванадий и было получено значение $\Delta H^0_{f,298} V_2O_5 = -185 \pm 2$ *ккал/г-ат* V. Установленные в [378] значения теплот образования кубических карбидов были в дальнейшем [380, 381] пересчитаны с учетом теплоты образования V_2O_5, равной 185,7 *ккал/моль*. Зависимость $\Delta H^0_{f,298}$ кубических карбидов ванадия от содержания в них углерода описывается уравнением

$$\Delta H^0_{f,298} = (-11{,}5 - 15{,}8x) \pm 1{,}6, \qquad (V.24)$$

где $x = C/V$.

Для двухфазной области $VC_{0,5}$—$VC_{0,7}$ эта зависимость имеет вид

$$\Delta H^0_{f,298} = -1{,}12 - 30{,}7x. \qquad (V.25)$$

С полученным в [378—380] значением теплоты образования кубического карбида ванадия с максимальным содержанием углерода хорошо согласуется величина, найденная автором [382] для $VC_{0,88}$ методом сжигания в кислороде $\Delta H^0_{f,298} = -24{,}35 \pm 0{,}4$ *ккал/г-ат* V.

Близкое значение теплоты к данным [378—382] по теплотам образования монокарбида ванадия с максимальным содержанием в нем углерода получено в работе [383]. Авторы исследовали зависимость давления CO для реакции

$$V_2O_{3\,тв} + 5C_{граф} \leftrightarrows 2VC_{тв} + 3CO_{газ} \qquad (V.26)$$

в области температур 1180—1370° К. Исходный карбид ванадия, по данным химического анализа, содержал (вес.%): 81 V, 18,4 $C_{общ}$ и 0,3 $C_{своб}$. V_2O_3 готовили стандартным методом. Давление пара CO измеряли ртутным манометром.

Полученная авторами [383] температурная зависимость свободной энергии образования карбида $VC_{0,88}$

$$\Delta F^0_f \pm 0{,}6 = (-24{,}1 \pm 0{,}7) + 1{,}5 \cdot 10^{-3}T \qquad (V.27)$$

приводит к значению $\Delta H^0_{f,298} VC_{0,88} = -24{,}1 \pm 0{,}7$ *ккал/г-ат* V. Оценка стандартной теплоты образования V_2C по температурной зависимости свободной энергии образования этого соединения

$$\Delta F^0_f \pm 2 = -22 + 1{,}5 \cdot 10^{-3}T \qquad (V.28)$$

дала значение $\Delta H^0_{f,298} V_2C = -35{,}4 \pm 5$ *ккал*.

Отметим, что в отличие от ранее выполненных работ [384—388] по исследованию равновесий твердая фаза (с участием карбидов ванадия) — газ, в которых недостаточно четко контролировалось содержание кислорода в карбидах, что дало завышенные значения теплот образования, авторы [383] в приведенные выше результаты

измерений вносили соответствующие поправки на наличие в карбидах ванадия кислорода.

Теплота образования карбида ванадия с периодом кристаллической решетки $a_0 = 4,160 \pm 0,002$ Å определена автором [230] из температурной зависимости свободной энергии образования карбида

$$\Delta G^0_{f,T} = -23,3 + 2,0 \cdot 10^{-3} T \qquad (V.29)$$

при исследовании его испарения. Использование термодинамических характеристик из [21, 129, 231] привело к значению теплоты образования монокарбида ванадия с максимальным содержанием углерода, равному — 22,8 *ккал/моль*.

Таблица 94

Химический состав (вес. %) ниобия и его карбидов [87]

C/Nb	Nb	C	N	O	H	Fe
0	99,45	0,016	0,094	0,430	0,004	0,005
0,489	93,86	5,81	0,081	0,180	0,004	0,030
0,500	93,84	6,00	0,100	0,06	—	—
0,686	91,91	8,08	—	—	—	0,01
0,699	91,74	8,25	—	—	—	0,01
0,786	90,68	9,20	—	—	—	0,01
0,861	89,98	10,01	0,005	0,002	—	—
0,889	89,64	10,24	0,021	0,024	0,004	—
0,935	89,18	10,72	0,005	0,046	0,001	0,005
0,979	89,56	10,33	0,021	0,024	0 047	—
0,984	87,05	12,92	0,024	—	—	—

По нашему мнению, для практического применения можно рекомендовать значения стандартных теплот образования карбидов ванадия, полученные в работах [379, 380].

Система Nb — C. Стандартная теплота образования монокарбида ниобия калориметрическим методом установлена впервые авторами [88]. В работе использовали препарат, полученный синтезом из ниобия (содержащего следы Ag, Ca, Cu, Fe, Si и Ta) и спектрально чистого графита в вакууме при 2300—2400° K. По данным химического анализа, образцы содержали (вес.%): 10,82 C и 89,1 Nb, что соответствует $NbC_{0,939}$. Неучтенные 0,08% составляли примеси кислорода и азота.

Сжигание проб проводили в кислороде при давлении 30 *атм*. При расчете теплот сжигания полагали, что образцы содержали (%): 99,39 $NbC_{0,945}$ и 0,61 NbN или 99,46 $NbC_{0,944}$ и 0,54 NbO. По теплоте сгорания $\Delta H^0_{298} = -284,69$ *ккал/моль*, исправленной с учетом примесей в препаратах, и используя данные [389] по теплоте сгорания ниобия и углерода [99], авторы [88] для стандартной теплоты образования $NbC_{0,9445}$ получили значение $\Delta H^0_{f,298} = -31,75 \pm 0,8$ *ккал/моль*. Полагая, что теплота растворения ниобия в карбиде стехиометрического состава близка к нулю, по оценке [88] для $NbC_{1,00}$ вычислено $\Delta H^0_{f,298} = -33,6 \pm 0,8$ *ккал/моль*.

Теплоту образования карбида ниобия в области гомогенности измеряли авторы [87, 89, 90]. В работе [89] на основании определения тепловых эффектов сжигания в кислороде ниобия и препаратов карбида ниобия для Nb_2O_5, NbO_2, NbO, $NbC_{0,147}$, $NbC_{0,342}$, $NbC_{0,50}$, $NbC_{0,53}$, $NbC_{0,60}$, $Nb_{0,749}$, $Nb_{0,877}$, $NbC_{0,936}$, $NbC_{0,99}$ и $NbC_{1,00}$ получены значения стандартных теплот образования: — 458,6; —191,7; —97,7; —8,5; —16,2; —22,71; —23,3; —26,0; —30,3; —33,1; —34,0; —34,3; —34,8 *ккал/моль*, соответственно. Методические особенности выполнения работы описаны нами ранее при рассмотрении системы ванадий — углерод.

Несколько более высокие по абсолютному значению теплоты для близких составов получены авторами [87, 90]. В [87] определены стандартные теплоты образования десяти препаратов (табл. 94) карбида ниобия в области гомогенности. Исходные образцы синтезировали из элементов и, за исключением $NbC_{0,984}$, не содержали $C_{своб}$. Содержание $C_{своб}$ в $NbC_{0,984}$ составляло 1,87 вес.%. Пробы сжигали в кислороде при давлении 25 *атм*. Теплоты образования карбидов рассчитывали по теплотам сжигания, полагая, что азот, кислород и водород в препаратах находятся в виде NbN, NbO и NbH.

Таблица 95

Теплоты сгорания (*дж/г*) и стандартные теплоты образования (*ккал/г-форм*) карбидов ниобия [87]

C/Nb	ΔH^0	$-\Delta H^0_{f,298}$
Металл	10194	—
0,489 ± 0,001	10642	21,55 ± 0,85
0,500 ± 0,003*	10598	23,3 ± 0,6
0,686 ± 0,004	10906	27,7 ± 0,4
0,699 ± 0,004	10933	27,85 ± 0,4
0,786 ± 0,001	11064	30,1 ± 1,4
0,861 ± 0,009	11172	32,15 ± 0,6
0,889 ± 0,008	11252	31,85 ± 0,4
0,935 ± 0,002	11268	34,35 ± 1,3
0,979 ± 0,001	11398	33,75 ± 0,4
0,984 ± 0,003	11436	33,15 ± 0,35

Содержание Nb_2C в двухфазных образцах $NbC_{0,686}$ и $NbC_{0,699}$ на основании данных рентгеновских анализов было оценено в 2 и 1 мол.%, соответственно. Скорректированные с учетом наличия в образцах Fe и $C_{своб}$ значения стандартных теплот образования карбидов ниобия приведены в табл. 95. Необходимые для расчетов $\Delta H^0_{f,298}$ Nb_2O_5 и CO_2 взяты из [389] и [99] соответственно. Данные табл. 95 в области гомогенности удовлетворительно описываются концентрационной зависимостью (*ккал/г-форм*)

$$\Delta H^0_{f,298} = 6,60 - 70,95x + 30,75x^2, \qquad (V.30)$$

где x = C/Nb.

Отметим, что для гипотетического карбида состава $NbC_{1,00}$ авторы [87], экстраполируя уравнение (V.30), получили значение теплоты образования, равное —33,6 ± 0,6 *ккал/моль*, которое совпадает с оценкой [88].

С данными [87] удовлетворительно согласуются результаты работ [83, 90]. В них использовали препараты монокарбидной фазы с более узкой областью концентраций углерода. Значение теплоты (*ккал/г-форм*) образования монокарбида ниобия в области гомогенности описываются уравнением

$$-\Delta H^0_{f,298}NbC_x = 18{,}19 + 11{,}00x, \qquad (V.31)$$

где $x = C/Nb$.

Оценка этой характеристики для состава $NbC_{1,00}$ привела к значению —34,0 + 0,6 *ккал/моль*. Сведения о теплотах образования карбидов ниобия даны также в [383, 390, 391].

Авторы [383] на основании измерения давления CO для реакции

$$NbO_{2тв} + 3C_{граф} \rightleftarrows NbC_{тв} + 2CO \qquad (V.32)$$

получили температурную зависимость свободной энергии образования карбида ниобия (*ккал/г-ат* Nb)

$$\Delta F^0_f(\pm 0{,}6) = (-31{,}1 \pm 0{,}9) + 0{,}4 \cdot 10^{-3}T. \qquad (V.33)$$

С использованием термодинамических характеристик ниобия [199], углерода [110] и карбида ниобия [66] и уравнения (V.33) авторы [383] вычислили $\Delta H^0_{f,298}NbC = -31{,}8 \pm 0{,}9$ *ккал/г-ат* Nb.

Для практического применения можно рекомендовать результаты определения теплот образования, приведенные в работах [87, 90].

Система Ta — C. В ней образуется одно из наиболее тугоплавких среди известных бинарных веществ соединение. Поэтому неудивительно, что многими исследователями выполнены работы по изучению термодинамических характеристик промежуточных фаз в этой системе. Впервые теплоты образования карбидов тантала в области гомогенности исследованы авторами [392, 393].

Использованные в [392, 393] препараты синтезированы из элементов и, по данным химического и рентгенофазового анализов, имели составы от $TaC_{0,38}$ до $TaC_{0,50}$ и от $TaC_{0,58}$ до $TaC_{0,91}$. Пробы сжигали в кислороде при давлении 30 *атм*. Полнота сгорания оценена авторами [392, 393] в 99,8%. По данным определения тепловых эффектов сгорания, в [392, 393] для составов, близких к $TaC_{0,40}$, $TaC_{0,50}$, $TaC_{0,60}$, $TaC_{0,70}$, $TaC_{0,80}$ и $TaC_{0,90}$, найдены значения $\Delta H^0_{f,298}$ стандартных теплот образования: —15,5; —17,0; —18,7; —21,5; —25,5 и —31,7 *ккал/моль*, соответственно. Линейная экстраполяция этих данных привела авторов [382, 393] к величине теплоты образования гипотетического карбида состава $TaC_{1,00}$, равной —36,0 *ккал/моль*. Несмотря на низкую точность измерения (±2 *ккал*) и известную неопределенность составов изучаемых препаратов, значение работ [392, 393] трудно переоценить.

Авторами [392, 393] впервые был рассмотрен вопрос о концентрационной зависимости термохимических характеристик фаз переменного состава и показано, что точность определения этих параметров в большой степени лимитируется не погрешностью методики измерения, а надежностью идентификации составов изучаемых препаратов. Именно последним фактом обусловлены высокие по абсолютному значению стандартные теплоты образования карбидов тантала, приведенные авторами [389, 394]. В предположении, что изучаемые препараты близки по составу к $TaC_{1,0}$, в [389, 394] были рассчитаны значения $\Delta H^0_{f,298}$, равные: —35,8 и —38 ± 5 *ккал/моль*.

При последующих определениях теплот образования карбида тантала в области гомогенности [83, 86, 395] были получены несколько отличающиеся от [392, 393] результаты.

Авторы [83, 86] изучали стандартные теплоты образования карбидов $TaC_{0,455\pm0,002}$, $TaC_{0,507\pm0,002}$ и $TaC_{0,982}$, которые имели, по данным химических анализов, состав (вес.%): 96,71 Ta, 2,95 $C_{общ}$, 0,03 $C_{своб}$, 96,35 Ta, 3,32 $C_{общ}$, 0,08 $C_{своб}$, 93,57 Ta, 6,16 $C_{общ}$, 0,06 $C_{своб}$, соответственно. Кроме того, в образцах имелись примеси O, H, Nb, Ti, Si и Fe.

Таблица 96

Химический состав (вес. %) препаратов карбида тантала [395]

C/Ta	Ta	$C_{общ}$	N	O	H	Nb	W
0,485	96,78	3,10	—	0,023	0,002	0,085	0,02
0,724	95,23	4,57	—	0,017	0,013	0,04	0,01
0,749	95,16	4,71	0,018	0,016	0,018	0,07	0,01
0,802	94,89	5,03	0,006	0,008	0,008	0,04	0,01
0,821	94,73	5,14	0,010	0,015	0,029	0,06	0,01
0,838	94,67	5,26	0,005	0,008	0,004	0,04	0,01
0,904	94,28	5,64	0,018	0,010	—	0,04	0,01
0,936	94,08	5,85	—	0,003	0,016	0,04	0,01
0,958	93,88	5,94	0,014	0,012	0,029	0,12	0,01
0,982	93,85	6,10	0,021	0,005	—	0,04	0,01
0,998	93,73	6,19	0,005	0,008	0,012	0,04	0,01

Препараты сжигали в кислороде. По тепловым эффектам сгорания, исправленных с учетом неполноты сжигания и наличия примесей, авторами [83, 86] с использованием $\Delta H^0_{f,298}Ta_2O_5 = -489{,}3 \pm 0{,}4$ [396] и $\Delta H^0_{f,298}(CO_2) = -94{,}0518 \pm 0{,}0108$ *ккал/моль* [99] получены стандартные теплоты образования (*ккал/г-форм*): $TaC_{0,455}$ — — 23,3 ± 1, $TaC_{0,507}$ — 25,1 ± 1, $TaC_{0,982}$ — 33,7 ± 1,0. Оценка теплоты образования карбида тантала стехиометрического состава привела к значению — 34,3 ± 1 *ккал/г-форм*. Отметим, что автором [397] при сжигании карбида состава $TaC_{0,996}$ было получено $\Delta H^0_{f,298} = -34{,}4 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*, что после пересчета привело к величине —35,5 ± 0,5 для стехиометрического карбида.

Подробное исследование теплот образования карбидов тантала выполнено авторами [395]. Химический состав препаратов приведен в табл. 96. Отметим, что за исключением $TaC_{0,724}$, в котором имелось 0,12% $C_{своб}$, в карбидах тантала свободный углерод отсутствовал.

Методика проведения измерений $\Delta H^0_{f,298}$ была аналогична описанной нами при рассмотрении системы ниобий — углерод.

При расчетах теплот образования авторы [395] использовали $\Delta H^0_{f,298}$ $Ta_2O_5 = -488{,}7 \pm 0{,}4$ *ккал/моль*, полученное как среднее измерений авторов [395] и данных [389]. Результаты определения стандартных теплот образования карбидов тантала (табл. 97) удовлетворительно описываются концентрационной зависимостью

$$\Delta H^0_{f,298} TaC_x = 22{,}81 - 103{,}78x + 46{,}88x^2. \qquad (V.34)$$

Оценка по данным табл. 97 и уравнения (V.34) приводит к значениям стандартных теплот образования $TaC_{1,0}$ и Ta_2C — $34{,}6 \pm \pm 0{,}9$ и $-47{,}2 \pm 3{,}4$ *ккал/моль*, соответственно.

Таблица 97

Теплоты сгорания (*кал/г*) и стандартные теплоты образования (*ккал/моль*) карбидов тантала [395]

C/Ta	ΔH^0	$\Delta H^0_{f,298}$
0,485	1426	22,9±1,7
0,724	1498	27,1±1,3
0,749	1500	28,7±0,5
0,802	1506	31,5±1,2
0,821	1526	29,0±1,1
0,838	1521	31,3±0,5
0,904	1543	32,2±0,6
0,936	1544	34,4±1,3
0,958	1567	31,5±1,7
0,982	1565	33,8±0,6
0,998	1567	34,6±1,2

Из косвенных данных по измерению давления CO для реакции

$$Ta_2O_{5тв} + 7C_{граф} \rightleftarrows 2TaC_{тв} + 5CO_{газ} \qquad (V.35)$$

авторами [383] на основании температурной зависимости свободной энергии образования карбида тантала (*ккал/г-ат*)

$$\Delta G^0_f \pm 0{,}6 = (-34{,}9 \pm 0{,}7) + 0{,}5 \cdot 10^{-3}T, \qquad (V.36)$$

с учетом термодинамических характеристик карбида ниобия [66] получено $\Delta H^0_{f,298}$ $TaC = -35{,}6 \pm \pm 0{,}7$ *ккал/г-атом* Ta. Для практического применения можно рекомендовать данные работ [83, 86, 395].

Система Cr — C. Определение теплот образования промежуточных фаз калориметрическим методом выполнено автором [398].

В большинстве исследований сведения о теплотах образования карбидов хрома были получены косвенными методами на основании реакций с участием этих веществ.

Авторы [141, 399, 400] измеряли давление CO над смесью окисла, Cr_3C_2 и графита и установили температурные зависимости свободной энергии, из которых можно оценить теплоту образования Cr_3C_2. Аналогичные измерения выполнены в работе [141] для смесей с участием карбидов $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3. Авторы [387] исследовали равновесие с участием $Cr_{23}C_6$ H_2, Cr и CH_4.

Вычисленные по первичным данным [141, 378, 399, 400] теплоты образования карбидов хрома плохо согласуются между собой. Критическое рассмотрение указанных работ проведено в [7, 172]. Согласно [172], для теплот образования карбидов $Cr_{23}C_6$, $Cr_7C_3C_2$ можно рекомендовать значения: $-98{,}3 \pm 10$ —$44{,}1 \pm 10$ и $-23{,}2 \pm \pm 10$ *ккал/моль*, соответственно.

Близкими к значению [172] теплоты образования Cr_3C_2 получены авторами [249, 250] из данных по исследованию испарения этого соединения. В [250] из сопоставления величин теплоты реакции диссоциации карбида ($\Delta H^0_{298} = 103, 119$ *ккал*) и теплоты сублимации хрома ($\Delta H^0_{s,298} = 94{,}86 \pm 26$ *ккал/г-ат*) [401] получено значение $\Delta H^0_{f,298} Cr_3C_2 = -24{,}6$ *ккал/моль*. Вычисленная нами [249] величина стандартной теплоты образования Cr_3C_2 равна $-23{,}4 \pm 3$ *ккал/моль*.

Принимая, что среднее значение стандартной теплоты сублимации чистого хрома $\Delta H^0_{s,298} = 94{,}5 \pm 0{,}3$ *ккал/г-ат* [25], нами [249], на основании данных по исследованию испарения, определены стандартные теплоты образования карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ — $141{,}2 \pm \pm 20$ и Cr_7C_3 — $48{,}8 \pm 7$ *ккал/моль*.

Система Mo — C. Стандартные теплоты образования карбидов молибдена исследованы автором [402] калориметрическим методом путем сжигания препаратов в кислороде. Получены значения $\Delta H^0_{f,298}$ $Mo_2C = -11{,}0 \pm 7$ и $\Delta H^0_{f,298} MoC = -24 \pm 1$ *ккал/моль*. Как отмечается в работе [7], при определении теплоты образования образец карбида имел состав $MoC_{0,86}$, и состоял из смеси MoC и Mo_2C. Но так как карбид с высоким содержанием углерода имеет состав, отвечающий $MoC_{0,67}$, то использованный препарат состоял в основном из MoC_{1-x} и $C_{своб}$. Следовательно, погрешности измерения теплот образования должны быть более высокими.

Свободную энергию образования карбидов молибдена исследовали в [403—405] при изучении равновесий реакций с участием Mo и C. Оценка теплот образования карбидов из температурных зависимостей свободной энергии образования, найденных в [403—405], приводит к плохо согласующимся результатам. Близкие к калориметрическим величинам теплоты образования Mo_2C [402] получены в работе [405].

В [405] при исследовании равновесия в системе $CO - CO_2 - Mo - MoO_2 - Mo_2C$ в области температур 1199—1341° K установлена температурная зависимость свободной энергии образования Mo_2C (*ккал*)

$$\Delta F^0_f = -11{,}71 - 1{,}83 \cdot 10^{-3}T, \qquad (V.37)$$

которая приводит к значению теплоты образования Mo_2C, равному $-11{,}7$ *ккал/моль*.

Автором [252], при исследовании испарения карбида Mo_2C, с учетом теплоты реакции диссоциации, рассчитанной по третьему закону термодинамики для стандартной теплоты образования $MoC_{0,49}$, вычислено значение $-4{,}9 \pm 0{,}4$ *ккал/моль*, тогда как использование теплоты диссоциации, полученной по второму закону термодинамики, дало $\Delta H^0_{f,298} MoC_{0,49} = 1{,}9 \pm 2{,}4$ *ккал/моль* Mo_2C.

По нашему мнению, необходимо дополнительно определить теплоты образования карбидов молибдена на тщательно идентифицированных препаратах.

Система W — C. Сведения о стандартных теплотах образования

карбидов приведены в работах [402, 406—409]. Автором [402] определена стандартная теплота образования α-W_2C калориметрическим методом. Препараты сжигали в кислороде. Кроме α-W_2C образцы содержали также W и WC. Полученное в [402] с учетом поправок на наличие в исходных пробах примесей значение стандартной теплоты образования α-W_2C равно —6,3 ± 0,6 *ккал/моль*.

При определении теплоты образования α-WC калориметрическим методом авторами [402, 406] установлены значения теплот сгорания, равные — 285,94 [402] и —285,80 *ккал/моль* [406], с учетом которых получено $\Delta H^0_{f,298}\,\alpha\text{-WC} = -9{,}67 \pm 0{,}4$ *ккал/моль*. Отметим, что авторами [407] для этой характеристики было получено значение — 8,4 *ккал/моль*.

В работах [408, 409] при исследовании равновесия реакций

$$W_2C_{тв} + 2H_2 \rightleftarrows 2W_{тв} + CH_4, \qquad (V.38)$$

$$2WC_{тв} + 2H_2 \rightleftarrows W_2C_{тв} + CH_4 \qquad (V.39)$$

установлены более низкие по абсолютному значению величины теплот образования (*ккал/моль*): —7,55 ± 0,4 W_2C и —1,95 ± 0,8 WC.

Несмотря на кажущееся удовлетворительное согласие калориметрических определений теплот образования карбидов вольфрама, нам, на основании сопоставления физико-химических свойств карбидов металлов IV—VI групп периодической системы элементов, представляется необходимым проведение дополнительных исследований теплот образования W_2C и WC на однофазных препаратах повышенной чистоты.

Система Mn — С. Калориметрические определения теплот образования карбидов марганца не проводились. Данные о теплотах образования промежуточных фаз в системе марганец — углерод, полученные косвенным методом, приведены в работах [255, 410—415].

В [410] исследовали термодинамические свойства высшего карбида марганца методом э. д. с. Измерения выполнены на препаратах, изготовленных методом порошковой металлургии из марганца (99,8%) и графита высокой чистоты. Полученная на основании измерения э. д. с. гальванического элемента теплота образования Mn_7C_3 из β-марганца и графита для средней температуры области 1000—1150° K равна — 22,47 ± 1,2 *ккал/моль*. Авторы [410] критически рассмотрели результаты работ [255, 411, 412], посвященных нахождению свободной энергии образования Mn_7C_3 из данных исследования испарения. По оценке [410], стандартная теплота образования Mn_7C_3 из α-марганца и графита составляет —19,8 ± ± 1,2 *ккал/моль*. Отметим, что в [411] приведено $\Delta H^0_{f,298} = -26{,}8 \pm \pm\, 10$ *ккал/моль*.

В [414] изучали равновесие в системе $Mn_{23}C_6 — H_2 — Mn — CH_4$. На основании температурной зависимости константы равновесия для реакции

$$^{23}/_6 Mn_{тв} + C_{граф} = {}^1/_6 Mn_{23}C_{6\,тв} \qquad (V.40)$$

для температур 923—1173° K рекомендовано уравнение температурной зависимости свободной энергии образования (*кал*)

$$\Delta G^0_f = (-3300 \pm 1700) - (3{,}35 \pm 2{,}0)\,T. \qquad (V.41)$$

По оценке [415], стандартная теплота образования из элементов карбида Mn_3C равна — 3,6 *ккал/моль*. Для получения надежных сведений о теплотах образования карбидов марганца необходимо проведение дополнительных определений этих теплот калориметрическими методами.

Система Fe — С. Калориметрические измерения теплот образования карбидных фаз железа не проводились. Авторы [416] исследовали равновесие системы $Fe_2C — Fe — CH_4 — H_2$ циркуляционным методом в области 750—630° K с целью нахождения температурной зависимости свободной энергии образования. Оценка [172], по первичным данным [416], привела к значению стандартной теплоты образования Fe_2C, равной 4,93 ± 1 *ккал/моль*.

Сведения, позволяющие сделать оценку стандартной теплоты образования карбида Fe_3C, изложены в работах [113, 416—420]. Исходя из первичных данных по изучению равновесия системы $Fe_3C — H_2 — Fe — CH_4$, полученных циркуляционным методом в интервале температур 600—750° K [416], фазовых и термических исследований [113, 417], температурной зависимости константы равновесия системы $Fe_3C — CO_2 — Fe — CO$ при температурах 925—1300° K [418, 419], исправленной с учетом влияния углерода на активность железа, а также термических данных [420], автором [421] рекомендуются для реакции образования Fe_3C из элементов следующие уравнения свободной энергии (*кал*):

$$\Delta G^0_{f,298-463°K} = 6200 - 5{,}53T, \qquad (V.42)$$

$$\Delta G^0_{f,463-1115°K} = 6380 - 5{,}92T, \qquad (V.43)$$

$$\Delta G^0_{f,1115-1808°K} = 2475 - 2{,}43T. \qquad (V.44)$$

Оценка стандартной теплоты образования Fe_3C по указанным уравнениям приводит к величине, равной 5,98 ± 0,5 *ккал/моль*.

Система Со — С. Надежные данные по стандартной теплоте образования карбидов кобальта отсутствуют. Исходя из температурной зависимости свободной энергии образования Co_3C (*ккал*)

$$\Delta G^0_{f,298-800°K} = 4930 - 2{,}6T, \qquad (V.45)$$

полученной из первичных данных по исследованию равновесия системы $Co_2C — Co — CH_4 — H_2$ в области температур 460—820° K [422], автором [421] вычислено значение стандартной теплоты образования Co_3C, равное 3,95 ± 3 *ккал/моль*.

Система Ni — С. Стандартная теплота образования Ni_3C оценена автором [421] из температурной зависимости свободной энергии образования

$$\Delta G^0_{f,298-1000°K} = 8110 - 1{,}7T. \qquad (V.46)$$

Получено $\Delta H^0_{f,298} = 9{,}2 \pm 1{,}5$ *ккал/моль*. Отметим, что уравнение (V.46) выведено с использованием первичных данных работы [422], в которой исследовали равновесие системы $Ni_3C - Ni - CH_4 - H_2$ в интервале 500—560° K.

Система La — C. Сведения о калориметрических определениях теплоты образования карбида лантана отсутствуют. Вычисленные из сопоставления тепловых эффектов реакций

$$LaC_{2\,тв} = 2C_{граф} + La_{газ}, \quad (V.47)$$

$$La_{тв} = La_{газ} \quad (V.48)$$

при использовании величины $\Delta H^0_{S,298}$ (La) $= 102{,}96 \pm 0{,}07$ *ккал/моль* [423] значения $\Delta H^0_{f,298}$, по данным исследований испарения системы $LaC_2 - C$ авторами [259, 261, 263], соответственно равны —36 ± ± 4, —20,07 ± 5,7 и —19 *ккал/моль*.

Система Ce — C. Стандартная теплота образования дикарбида церия оценена по результатам исследования испарения этой системы сопоставлением тепловых эффектов реакций, аналогичных (V.47) и (V.48), в работах [261, 262].

Авторы [261] при использовании $\Delta H^0_{S,298}$Ce = 111,6 *ккал/моль* [423] и теплоты реакции диспропорционирования дикарбида церия, рассчитанной по второму закону термодинамики, получили $\Delta H^0_{f,298}$ CeC_2 = —25 *ккал/моль*. В работе [262] при вычислении теплоты образования дикарбида церия использовано менее надежное значение $\Delta H^0_{S,298}$Ce = 101 ± 3 *ккал/моль* [199] и найдено $\Delta H^0_{f,298}CeC_2$ = = —15 ± 5 *ккал/моль*.

Авторы [266] на основании данных по теплоте сублимации дикарбида церия с использованием термохимических характеристик [21, 199, 265] рекомендуют значение $\Delta H^0_{f,298}CeC_2$ = —19,5 *ккал/моль*.

Система Nd — C. Калориметрические измерения стандартной теплоты образования дикарбида неодима отсутствуют. Оценка этой величины, по данным исследования испарения системы неодим — углерод [261], при использовании значения стандартной теплоты сублимации неодима $\Delta H^0_{S,298} = 78{,}33 \pm 0{,}2$ *ккал/моль* [423] приводит к величине $\Delta H^0_{f,298}NdC_2$ = —12,5 ± 2,5 *ккал/моль*.

Система Sm — C. Определение стандартной теплоты образования карбида самария калориметрическими методами не проводили. Оценка этой величины выполнена авторами [261, 273, 276, 278], исходя из сравнения теплот реакций

$$SmC_{2\,тв} = 2C_{граф} + Sm_{газ}, \quad (V.49)$$

$$Sm_{тв} = Sm_{газ}. \quad (V.50)$$

При $\Delta H^0_{S,298}$Sm = 48,59 ± 0,22 *ккал/моль* [423] получены значения стандартной теплоты образования (*ккал/моль*): —15,6 ± 1,6 [261],— 15,2 ± 2 [273],— 23,4 ± 2 [276] и —18,4 ± 1,3 [278], соответственно.

Система Eu — C. Стандартная теплота образования EuC_2 оценена авторами [261, 273] по результатам определения теплоты диссоциации дикарбида. При использовании значения теплоты сублимации европия $\Delta H^0_{S,298} = 41{,}92 \pm 0{,}03$ *ккал/моль* [423] получено соответственно $\Delta H^0_{f,298}$ = — 16,0 ± 1,3 и —16,1 ± 1 *ккал/моль*.

Авторами [279] для состава $EuC_{1,87}$ с использованием данных [424] по теплоте сублимации европия найдено $\Delta H^0_{f,298}$ = —9,15 ± ± 1,8 *ккал/г-форм*.

Система Gb — C. Стандартная теплота образования дикарбида гадолиния оценена из результатов исследования испарения GdC_2 [277] путем сопоставления значения стандартной теплоты реакции диссоциации карбида 125 ± 9 *ккал/моль*, с теплотой сублимации гадолиния $\Delta H^0_{S,298} = 95{,}2 \pm 0{,}3$ *ккал/г-ат*, определенной этими же авторами, и получено значение $\Delta H^0_{f,298}$CdC = — 30 ± 9 *ккал/моль*. Калориметрические измерения теплоты образования карбида гадолиния не проводились.

Система Dy — C. Теплота образования дикарбида диспрозия оценена авторами [284] по результатам масс-спектрометрического исследования испарения системы диспрозий — углерод. Сопоставление стандартной теплоты реакции

$$DyC_{2\,тв} = Dy_{газ} + 2C_{граф} \quad (V.51)$$

значения ΔH^0_{298} = —82,9 ± 1,5 *ккал/моль* с теплотой сублимации диспрозия $\Delta H^0_{S,298}$ = 70,91 *ккал/г-ат* [423] приводит к значению теплоты образования $DyC_2 \Delta H^0_{f,298}$ = — 12 ± 1,5 *ккал/моль*.

Система Ho — C. Калориметрические измерения теплоты образования дикарбида гольмия отсутствуют. Оценка $\Delta H^0_{f,298}$ дикарбида гольмия, исходя из результатов исследования испарения системы гольмий — углерод [284, 285], при использовании стандартной теплоты сублимации гольмия $\Delta H^0_{S,298}$ = 70,91 ± 0,8 *ккал/моль* [423], приводит к значениям — 22,1 ± 1,3 [284] и —24 ± ± 2 *ккал/моль* [285].

Система Er — C. Стандартная теплота образования ErC_2 оценена на основании определения по второму закону термодинамики теплоты реакции диссоциации:

$$ErC_{2\,тв} = Er_{газ} + 2C_{граф}, \quad (V.52)$$

ΔH^0_{298} = 101,1 ± 0,35 *ккал/моль* [286]. При использовании теплоты сублимации эрбия $\Delta H^0_{S,298}$ = 81,79 ± 0,4 *ккал/моль* [423] получена величина $\Delta H^0_{f,298}ErC_2$ = —19,3 ± 0,7 *ккал/моль*.

Система Tm — C. По данным исследования испарения дикарбида тулия в области высоких температур [278], стандартная теплота образования этого карбида $\Delta H^0_{f,298}$ = —20,0 ± 2,0 *ккал/г-форм*.

Система Th — C. Теплоты образования карбидов тория с различным содержанием углерода определены калориметрическим методом авторами [425, 426]. В [425] применяли препараты, полученные

дуговой плавкой тория: Th — 99,7 вес.%, O — 0,13 вес.%, Li, B, Si, Cu и др.— следы, и спектрально чистого графита. По данным химических анализов, исходные карбиды имели состав (вес.%): $ThC_{0,75}$ (Th — 96,0, C — 3,61); $ThC_{0,81}$ (Th — 95,8, C — 3,99); $ThC_{0,91}$ (Th — 95,3, C — 4,38); $ThC_{1,0}$ (Th — 94,9, C — 4,86); $ThC_{1,91}$ (Th — 90,8, C — 8,93); $ThC_{1,91}$ (Th — 90,9, C — 8,97). Два последних препарата содержали по 0,14 и 0,04 $C_{своб}$ соответственно.

Пробы сжигали в кислороде. Вычисленные на основании измеренных тепловых эффектов сгорания с учетом термохимических характеристик [12, 24] для имеющихся в образцах примесей стандартные теплоты образования карбидов тория приведены в табл. 98. В расчетах использовали значение $\Delta H^0_{f,298}$ двуокиси тория, равное — 293,2 *ккал* [427].

Таблица 98

Стандартные теплоты образования карбидов *(ккал/моль)* тория

[425]		[426]	
C/Th	$-\Delta H^0_{f,298}$	C/Th	$-\Delta H^0_{f,298}$
0,75	16,6±1,6	0,76	8,6±1,7
0,81	23,5±0,9	0,80	14,2±1,9
0,91	28,4±1,9	0,84	16,56±3,0
1,00	29,6±1,81	0,85	16,6±1,2
1,[illegible]1	29,7±1,8	0,95	28,3±1,56
1,91	29,9±1,3	0,96	23,3±3,5
—	—	1,01	30,2±2,5

Проведенное недавно калориметрическое определение теплот образования карбидов тория дало несколько отличные от [425] результаты (см. табл. 98). Особенно большое расхождение данных [426] и [425] наблюдается при низких концентрациях углерода. Обращает на себя внимание также полученная авторами [426] неестественно резкая зависимость теплоты образования карбидов от содержания углерода в препарате.

Близкие к данным [425, 426] значения для состава $ThC_{1,0}$ стандартной теплоты образования (—29 ± 4, —30 ± 8, 28 ±5 *ккал/моль*, соответственно) получены авторами [428—430] путем измерения э. д. с. гальванических элементов.

Кроме калориметрических определений стандартной теплоты образования дикарбидной фазы тория, в [431—433] приведены данные по свободной энергии образования этого вещества. Авторы [431—432] при исследовании равновесия ThO_2 — CO — C установили температурные зависимости свободной энергии образования, которые дают $\Delta H^0_{f,298}$ на 5—7 *ккал* выше по абсолютному значению, чем калориметрические измерения. Автором [423], исходя из температурной зависимости э. д. с. гальванического элемента в области температур 973—1243° K, получено значение $\Delta H^0_{f,1000}$ = = —37,1 *ккал/моль*.

Теплота образования дикарбида тория, вычисленная из данных по исследованию испарения [289] при использовании теплоты реакции диссоциации ΔH^0_{298} = 68,4 ± 3,5 *ккал/г-форм* и теплоты сублимации тория $\Delta H^0_{S,298}$ = 137,7 ± 1,0 *ккал/г-ат* [293], равна —30,7 ± ± 3,7 *ккал/г-форм*. Проведенный авторами [289] пересчет конечных данных работы [291] дает величину $\Delta H^0_{f,298}$ ThC_2 = —31,6 ± ± 2,4 *ккал/г-форм*.

Система U — C. Стандартная теплота образования монокарбида урана измерена калориметрическим методом [434—437]. В [434] сжигали в кислороде монокарбид урана, полученный дуговой плавкой в аргоне. Период кристаллической решетки исходного препарата составлял a_0 = 4,955 ± 0,0003 Å. С учетом поправки на наличие в сжигаемых пробах около 4 % свободного U и $8 \cdot 10^{-3}$%O авторами [434] найдено значение стандартной теплоты образования монокарбида урана —21,0 ± 1 *ккал/моль*. С этой величиной удовлетворительно согласуются результаты определений, приведенных в [435, 436]: — 20,0 ± ± 5,0 и —21,4 ±1,4 *ккал/моль*, соответственно. Повторные опыты по сжиганию препаратов $UC_{0,996}$ и $U_{1,032}$ [437] привели к значениям $\Delta H^0_{f,298}$ = = —23,3 ± 0,9 и 23,0 ± ± 1,0 *ккал/моль*.

Таблица 99

Стандартные теплоты образования *(ккал/моль)* карбидов урана [438]

C/U	$-\Delta H^0_{f,298}$	C/U	$-\Delta H^0_{f,298}$
0,98	21,9	1,50	21,7
1,00	22,6	1,60	21,7
1,10	22,1	1,65	23,5
1,15	22,9	1,70	21,8
1,20	22,7	1,80	21,6
1,30	23,1	1,85	22,7
1,40	22,4	—	—

Данные о стандартных теплотах образования карбидов урана с различным содержанием углерода получены авторами [438] при расчете активности углерода в интервале 2155—2455° K. Результаты определения теплот образования, вычисленных по данным экспериментов с использованием термодинамических характеристик жидкого урана и графита по [1], а для $UC_{1,0тв}$ и $UC_{1,93тв}$ из [7] приведены в табл. 99. При этом полагали, что приведенные термодинамические потенциалы карбидов UC_x линейно изменяются в области составов $UC_{1,0}$ — $U_{1,93}$.

Отметим, что в отличие от [438] авторами [439—440] при изучении равновесий систем с участием монокарбида урана получены ошибочные результаты по теплоте образования UC.

В удовлетворительном соответствии с калориметрическими измерениями находятся данные [302, 313]. В работе [302], исходя из величин теплот реакций диссоциации, вычисленных по третьему закону термодинамики, для составов $UC_{0,955}$ — $U_{1,114}$ найдено среднее значение стандартной теплоты образования монокарбида урана, равное — 19,8 *ккал/моль*. Автором [313] на основании данных по испарению с использованием $T_{суб}$ урана 125 ± 3 *ккал/г-ат* [442], для $UC_{1,1}$ рекомендовано значение $\Delta H^0_{f,298}$ — 21,2 ± 4,1 *ккал/моль*.

Стандартная теплота образования U_2C_3 определена авторами [443] калориметрическим методом при сжигании карбида в кислороде.

Образцы, по данным химических анализов, имели состав (вес.%): 92,01 U, 7,08 $C_{общ}$, 0,21 $C_{своб}$, 0,65 O, 0,004 N, 0,06 H, 0,2 Fe и Si. По теплоте сгорания 1565 ± 7 *ккал/г*, при использовании теплот образования U_3O_8 [445] и CO_2 [99] вычислено $\Delta H^0_{f,298}$ = —49 ± ±4 *ккал/моль*. Отметим, что по оценке [7], данные о свободной энергии образования U_2C_3 [444], полученные исходя из температурной зависимости э. д. с. твердого гальванического элемента, $\Delta H^0_{f,1073}$ = = —51,4 *ккал/моль*.

Теплота образования дикарбида урана определена авторами [443] калориметрическим методом. Использованные в работе препараты, по данным химических анализов, имели состав (вес.%): 91,0 U, 8,87 $C_{общ}$, 0,33 $C_{своб}$, 0,05 O, 0,006 H, 0,07 Fe. По теплоте сгорания 1693 ± 15 *кал/г* и данным термодинамических характеристик продуктов сгорания [99, 427] получено $\Delta H^0_{f,298}$ = = —18 ± 4 *ккал/моль*. Повторное определение теплоты образования дикарбидной фазы урана составов $UC_{1,86}$ и $UC_{1,90}$ [436] дало значения — 19,7 ± 2 и —21,2 ± 1,4 *ккал/моль*.

Проведенная автором [7] оценка, по данным [444], стандартной теплоты образования $UC_{1,9}$ привела к значению — 20,5 ± ± 0,5 *ккал/моль*. С этой величиной хорошо согласуются результаты расчета теплоты образования дикарбида урана, выполненные на основании изучения температурной зависимости константы равновесия системы U — C — O [446]. В работе [446] найдено $\Delta H^0_{f,298}$ = = —20,05 ± 0,8 *ккал/моль*.

Сведения о теплотах образования дикарбида урана даны также в работах [291, 302, 304]. Автором [302] при исследовании испарения препаратов $UC_{1,713}$ — $UC_{1,88}$, исходя из теплот реакций диссоциации рассчитаны значения $\Delta H^0_{f,298}$ = — 24,3 (II закон) и —22,2 *ккал/моль* (III закон) для составов карбида урана с молярным отношением C/U от 1,713 до 1,884.

Система Pu — C. Стандартные теплоты образования карбидов плутония были измерены авторами [443] калориметрическим методом. В работе [443] использовали препараты, содержащие (вес.%): 95,95 Pu, 4,00—005 $C_{общ}$, 0,038 N, 0,025 H. Допустив, что фаза Pu C соответствует составу $PuC_{0,77}$ и содержит 5—10% Pu_2C_3, авторы получили для монокарбидной фазы теплоту образования, равную 3,7 ± 3,1 *ккал/моль*. Оценка этой характеристики для Pu_2C_3 дала значение —1,7 *ккал/моль*.

Выполненное недавно определение стандартных теплот образования карбидов плутония калориметрическим методом [426] привело к резко отличным от [443] данным. Вычисленные на основании теплот сгорания теплоты образования карбидов $PuC_{0,83}$, $PuC_{0,98}$, $PuC_{1,2}$, $PuC_{1,498}$, $PuC_{1,45}$ соответственно равны: — 6,8 ± 2,8,— 11,3 ± 1,0, — 22,0 ± 2,6,— 24,5 ± 2,70,— 25,5 ± 2,8 *ккал/моль*. Исходя из результатов исследования испарения дикарбида плутония [317], для его стандартной теплоты образования получено значение — 8 *ккал/моль*.

ГЛАВА VI

ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ

Термодинамические свойства карбидов обусловлены природой образующих их элементов и наглядно отражают изменение характера и прочности химической связи в исследуемых соединениях. Поэтому для трактовки термодинамических свойств коротко остановимся на природе химической связи рассмотренных веществ.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Твердые кристаллы. Согласно современным представлениям квантовой теории твердого тела [447—450], сложную систему взаимодействующих атомов, ядер и электронов, образующих кристалл, можно приближенно представить как совокупность двух подсистем: кристаллической решетки ионных остовов и системы коллективизированных электронов. В типичных металлах коллективизированные электроны образуют ферми-жидкость электронов проводимости, а в неметаллических кристаллах — мостики локализованных связей — ковалентных или ионных.

В случае ковалентной связи плотность заряда, а следовательно, и перекрытие электронных орбиталей, может быть довольно большой и валентные электроны в значительной степени являются «общими» для обоих атомов. С другой стороны, когда электроны атомов одного типа переходят к атомам другого, образуя ионный кристалл, в котором распределение заряда каждого иона обладает сферической симметрией, то принцип Паули для ионов с заполненными электронными орбиталями гарантирует низкую электронную плотность в той области между двумя ионами, где орбитали соприкасаются.

Если кристаллы с ковалентными и ионными типами связи рассматривать как предельные случаи, то между ними имеется непрерывный ряд кристаллов, обладающих промежуточными типами связи, в которых мостики локализованных связей имеют различную плотность электронов. Критерием для включения электронов в ионный остов может служить величина интеграла перекрытия между индивидуальными волновыми функциями $\psi^i_l(r)$ (электрона оболочки *l* атома *i*), определяемыми в рамках приближенной теории самосогласованного поля [450]

$$S^{ll'}_{ij} = \int \psi^l_i(r)\, \psi^{l'}_j(r)\, dr. \qquad \text{(VI.1)}$$

Если для электронов орбитали l интеграл перекрытия $S_{ij}^{ll'} \approx 0$, то можно считать, что общий характер движения электронов этой орбитали мало изменяется при переходе атома из газа в кристалл. Однако следует иметь в виду, что электронные орбитали ионных остовов находятся в существенно иных условиях окружения, чем в случае газа, где каждый нейтральный атом находится практически в изолированном состоянии.

Кристаллическое окружение электронной оболочки ионных остовов создает электрическое (кристаллическое) поле определенной симметрии, влияющее на состояние электронов ионного остова, например оно может полностью снимать вырождение индивидуальных орбитальных состояний. Кроме того, на электроны ионных остовов могут оказывать существенное влияние коллективизированные электроны, а также электроны недостроенных d- и f-уровней.

Поскольку интеграл перекрытия для бывших валентных электронов в кристалле очень велик, то характер их движения в последнем существенно изменяется по сравнению с таковым в свободных атомах. Здесь следует различать два случая. В первом — система электронов по своим свойствам подобна замкнутым электронным орбиталям изолированного атома с неоднородным (в соответствии с симметрией решетки) локализованным распределением электронов по кристаллу (мостики ковалентных или ионных связей). В таких кристаллах энергия основного состояния отделена щелью конечной ширины от энергий возбужденного состояния. Такие кристаллы относятся к веществам неметаллического класса (полупроводники и изоляторы). Во втором случае бывшие валентные электроны образуют по всему объему подвижную ферми-жидкость электронов проводимости, омывающих «неподвижную» ионную решетку. В таких кристаллах металлического типа энергетический электронный спектр полос разрешенных энергий непрерывен (нет щели, отделяющей энергетический уровень основного состояния от возбужденного).

Такая картина кристаллов, состоящая из решетки ионных остовов и подсистемы коллективизированных электронов, образующих ферми-жидкость электронов проводимости в металлах или «электронные мостики» в неметаллических веществах, характерна для тех случаев, когда в составе кристалла нет атомов (ионов) элементов переходных групп с недостроенными d- и f-уровнями. Если такие атомы входят в состав кристалла, то ситуация существенно усложняется. По своей энергии электроны незаполненных уровней близки к энергии валентных электронов. Однако соответствующая им плотность (особенно у f-электронов) расположена ближе к ядру, чем у валентных. Поэтому интеграл перекрытия (VI.1) для электронов недостроенных уровней меньше, чем для валентных. Таким образом, d- и f-электроны в кристалле занимают промежуточное положение между замкнутыми электронными орбиталями ионных остовов и коллективизированными электронами. При этом d-электроны ближе по своим свойствам к коллективизированным, а f-электроны — к электронам орбиталей ионных остовов. Это обусловливает различный механизм электронных взаимодействий в d- и f-металлах, в которых принимают участие d- и f-электроны. Распределение коллективизированных электронов внутри зоны или полосы разрешенных энергий обычно выражается с помощью кривых плотности состояния или $N(E)$-кривой. Плотность состояний $N(E)$ можно определить исходя из того, что $N(E)dE$ — это число энергетических состояний в единице объема, соответствующего интервалу энергий $E + dE$. Зависимость $N(E)$ от E обычно представляется в виде диаграммы (рис. 42).

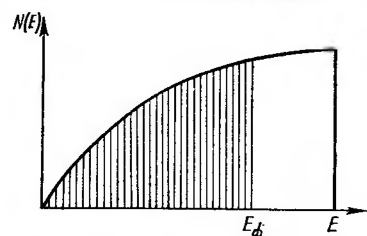


Рис. 42. Зависимость плотности состояний от энергии электронов. Заштрихованы основные энергетические состояния при $T = 0$.

При абсолютном нуле электроны занимают основные состояния в полосе разрешенных значений, максимальное значение их энергии при этом соответствует энергии Ферми $E_ф$. При повышении температуры небольшая часть электронов, расположенная вблизи энергии $E_ф$, может переходить на возбужденные уровни (если их энергия отличается от энергии Ферми на величину порядка kT). Таким образом, влияние температуры на распределение электронов в металлах сводится к изменению энергии электронов, расположенных на энергетических уровнях вблизи уровня Ферми.

Для изоляторов зона, целиком заполненная электронами (валентная полоса), отделена от следующей незаполненной зоны (полосы проводимости) энергетическим зазором, отвечающим интервалу запрещенных энергий.

При увеличении температуры растет вероятность перехода электронов из заполненной полосы в свободную, преодолевая энергетический барьер запрещенной зоны. В зоне проводимости электрон получает возможность занимать многочисленные смежные свободные состояния и тем самым обеспечивать собственную электронную проводимость кристалла.

Рис. 43. Зависимость плотности состояний от энергии электронов для полупроводников:

I — валентная зона; *II* — зона проводимости; *III* — примесные уровни.

Если в пределах запрещенной зоны (рис. 43) располагаются энергетические состояния атомов примесей, то возникает дырочная или электронная примесная проводимость, в зависимости от того акцептором или донором электронов являются атомы примесей. Хотя в принципе все свойства кристаллов можно вывести решая уравнение Шредингера, однако практически нет надежды на то, что в ближайшее время можно будет рассчитать свойства кристаллических систем, используя только это уравнение. Поэтому для

объяснения свойств кристаллов, в частности металлов и их соединений, приходится пользоваться различными приближенными моделями и методами. Так, теория электронного газа и зонная теория — удобные полуэмпирические методы для объяснения некоторых электрических и тепловых свойств металлов и полупроводников, но они не могут предсказать термодинамические свойства металлов и их соединений. Поэтому для этой цели обычно используют качественные эмпирические закономерности [451].

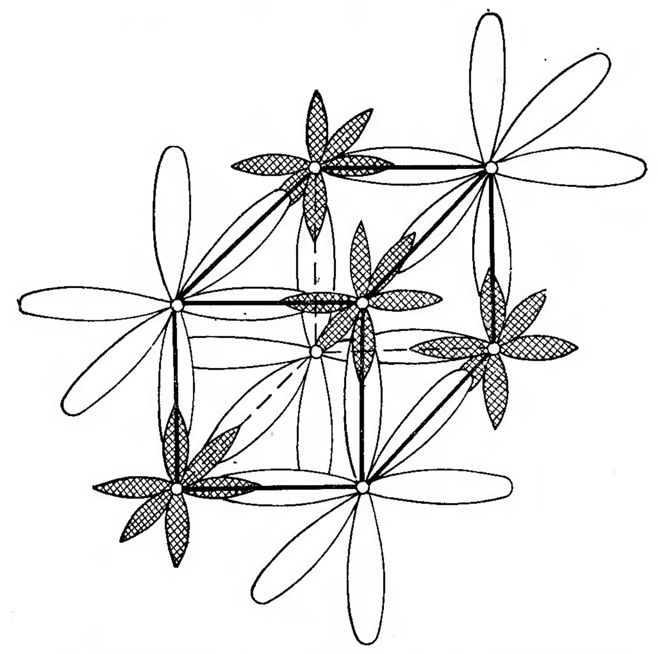


Рис. 44. Химическая связь в кристаллах хлористого натрия.

Как показали работы последних лет, ионная связь никогда не проявляется в твердых телах в чистом виде. Даже в таких соединениях, как твердые галогениды натрия, максимальный заряд на металле (в единицах заряда электрона) составляет +0,52 (хлористый натрий) и монотонно уменьшается до +0,48 (бромистый натрий) и +0,33 (фтористый натрий).

Следовательно, в таком типично ионном соединении, как хлористый натрий, заряд на натрии в два раза меньше общепринятого. Это обусловлено тем, что в образовании кристаллической структуры хлористого натрия существенную роль играет взаимодействие электронных p-орбиталей. В результате действия кулоновских сил разноименно заряженные ионы натрия и хлора сближаются до таких расстояний, что их внешние p-электронные орбитали входят в соприкосновение своими вытянутыми концами и частично перекрываются (рис. 44). Такое перекрытие и обменное взаимодействие,

вследствие ортогональности p-орбиталей, приводит к структуре элементарного куба.

Таким образом, центральные ненаправленные силы электростатического происхождения лишь сближают разноименные ионы, а обменное взаимодействие ортогонально расположенных p-орбиталей соседних ионов «организует» их в простую кубическую решетку. Для последней направление сил обменного взаимодействия совпадает с направлением максимальных сил кулоновского протяжения — вдоль ребер куба. Эти факты свидетельствуют о том, что даже в «типично ионных» соединениях значительная роль принадлежит обменным ковалентным силам.

В равной степени это относится и к металлическим кристаллам. Для типичного металла — натрия со структурой ОЦК — главная компонента энергии решетки обусловлена «цементирующим» действием электронного газа. Если бы ионы натрия имели сферическую симметрию, то вследствие ненаправленного взаимодействия их с электронным газом они упаковывались бы плотно ($K = 12$)*. Однако то, что натрий имеет ОЦК структуру ($K = 8$), указывает на дополнительно направленные взаимодействия ионов. Сближение ионов в результате взаимодействия с электронным газом приводит к перекрытию ортогональных p-орбиталей, что способствует появлению обменных связей, направленных по ребрам куба и «ответственных» за возникновение ОЦК структуры. Химическая связь в «типично металлических» кристаллах, как и в «типично ионных», в значительной мере определяется ковалентным взаимодействием [452, 453].

Природа химической связи в карбидах изучена недостаточно. Поэтому остановимся только на полуколичественных и качественных представлениях, которые позволяют интерпретировать термодинамические свойства этих соединений.

Рассмотрим, в первую очередь, карбиды переходных металлов, высокая температура плавления и другие ценные физико-химические свойства которых обусловливают наибольший практический интерес. Многие из этих карбидов входят в группу фаз внедрения. Отличительная их особенность состоит в том, что в них атомы углерода размещены в октаэдрических междоузлиях плотнейшей упаковки атомов металла. Фазы внедрения, согласно [454], образуются в случаях, когда отношение радиусов атомов углерода и металла лежит в пределах 0,41—0,59.

Эти фазы отличаются некоторыми своеобразными свойствами. Прежде всего самыми высокими температурами плавления, высокой твердостью, металлическим характером проводимости, их парамагнетизм и теплопроводность почти такие же, как и у металлов. Комплекс этих свойств позволяет назвать их металлоподобными веществами, поскольку они сочетают в себе одновременно и характерные признаки металлов, и особенности ковалентных соединений

* K — координационное число.

[455]. Такой комплекс свойств карбидов переходных металлов указывает на сложный характер химических связей в этих соединениях.

Наиболее достоверные данные о природе химической связи в тугоплавких карбидах можно получить путем непосредственного изучения распределения электронной плотности. Однако такие исследования в настоящее время — сложная экспериментальная задача, и достоверные данные для карбидов фактически отсутствуют. Поэтому выводы о химической связи тугоплавких карбидов, как правило, сделаны на основе их электрофизических, рентгеноспектральных и структурных свойств.

Впервые на сложный характер химической связи в карбидах указал еще Д. Бернал [456], принимая, что связь Ме — С в этих соединениях — слабо поляризованная ковалентная. Далее эта идея развивалась в работах [457, 458], в которых использовался метод валентных связей для объяснения гипотезы о решающей роли σ-связей в кубических карбидах, образованных $2s$- и $2p$-орбиталями углерода и гибридными sp^3d^2-орбиталями металла. Такая гипотеза предполагает резонанс двух электронных связей, что приводит к участию в связи $^2/_3$ электрона [459]. Аналогичный вывод, однако с учетом квантовых состояний электронов, образующих π-связи, сделан в [460].

Необходимо отметить, что метод валентных связей, используемый цитируемыми авторами, не смог объяснить совокупности физических и химических свойств карбидов переходных металлов. Это не удивительно, так как этот метод — очень грубое приближение, и в настоящее время используют более совершенный приближенный метод рассмотрения химических связей — метод молекулярных орбиталей (МО).

Впервые метод МО для рассмотрения химической связи в карбидах применил Бильц [461]. Для этой цели рассматривались псевдомолекулы карбидов Me_6C. Результаты, полученные в самом грубом приближении, позволили получить энергетические уровни и собственные функции системы. Найденный таким образом энергетический спектр электронов для карбидов типа TiC состоял из ряда неперекрывающихся полос, что соответствовало полупроводниковому состоянию вещества.

Для объяснения металлической проводимости Бильц решает задачу с использованием блоховской одноэлектронной модели, учитывая характер расщепления спектра электронов в поле всего кристалла. Учет взаимодействия Ме — Ме привел к взаимному перекрыванию атомных уровней в полосе, чем и обусловлены металлические свойства карбидов. Здесь впервые полуколичественно установлено, что электронные состояния в тугоплавких карбидах со структурой каменной соли, когда каждый атом металла окружен шестью атомами углерода и наоборот, образуют единую валентную зону, соответствующую взаимодействию Ме — Ме и Ме — С, которая одновременно является и зоной проводимости. Причем электроны связей Ме — Ме обладают более высокой энергией, чем связей Ме—С. Следовательно, энергия взаимодействия Ме—Ме меньше по величине и обладает бо́льшим дальнедействием, чем энергия связей Ме—С.

Как следует из расчетов, приведенных в [461], между Ме—Ме- и Ме—С-полосами на графике зависимости плотности состояний от энергии существует минимум у границы Ферми. Однако до сих пор не решен вопрос, обусловлен ли этот минимум примесями, т. е. являются ли карбиды вырожденными полупроводниками или они образуют единую полосу перекрывающихся зон.

Результаты по электропроводности, теплопроводности, магнитным свойствам не могут дать окончательного ответа на этот вопрос, так как наличие незначительных примесей (в первую очередь, кислорода) не позволяет получить однозначных результатов. Последующие теоретические работы, посвященные, как и работа [461], карбидам типа карбида титана, с учетом более строгих приближений подтверждают положение о многополосой структуре электронного спектра [462—464]. С этой точки зрения представляют несомненный интерес данные по изменению теплоемкости карбидов в области водородных и гелиевых температур, когда появляется возможность выделить электронные вклады в теплоемкость, которые прямо пропорциональны в приближении свободных электронов плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Первые надежные данные, полученные для карбида титана [465], свидетельствуют о том, что плотность состояний на уровне Ферми уменьшается с ростом числа атомов углерода в области гомогенности, а экстраполяция этой величины на комплектный состав дает значения более низкие, чем следует из теоретических расчетов зонной структуры, и приближается к нулю. Это обстоятельство позволяет рассматривать карбид титана либо как вырожденный полупроводник, энергетическая щель которого при стехиометрическом составе может быть обнаружена после удаления примесей, либо как полуметалл, у которого перекрытие электронной и дырочной полос зависит от состава и уменьшается до нулевого значения при стехиометрии.

Таким образом, опытные данные и полуколичественный теоретический расчет энергетического спектра электронов в карбидах тугоплавких металлов со структурой каменной соли характеризуются сложной совокупностью взаимодействия Ме—Ме и Ме—С. Каждое из этих взаимодействий представляет собой сочетание нескольких типов связей, которое можно представить обобщенной двухзонной моделью. Высокоэнергетическая зона этой модели соответствует взаимодействию Ме—Ме, ниже расположена зона связей Ме—С. Следовательно, карбиды тугоплавких металлов представляют собой ковалентно-металлические соединения [465]. К этому выводу приводят многие работы по рентгеновским спектрам карбидов [466—470], их электрофизическим [471] и термодинамическим свойствам при низких температурах [465].

В связи с тем, что основная ковалентная связь в карбидах осуществляется разноименными атомами (Ме—С), она, по-видимому,

в незначительной степени поляризована. Относительно величины и направления этой поляризации в литературе нет единого мнения [470, 472]. Однако можно предположить, что доля ионной связи даже в солеобразных карбидах незначительна. Это же относится и к доле «металлизации» связей в карбидах, когда *s*- и *p*-электроны углерода располагаются выше уровня Ферми *d*-полосы металла. До сих пор мы рассматривали карбиды металлов со структурой каменной соли, что касается других структурных типов карбидов с изолированными парами, цепями и сетками из атомов углерода [13], то для них в общей энергии связи, помимо энергии Me — Me, взаимодействия Me — C, следует учитывать энергию взаимодействия C — C. Естественно, что наибольшей прочностью должны обладать связи Me — C.

Для карбидов металлов с полупроводниковым характером проводимости доля энергии Me — Me в общей энергии связи незначительна. Что касается типично ковалентных карбидов бора и кремния, то основной вклад в энергию связей этих соединений вносят взаимодействия B—C и Si—C.

Таким образом, в самом общем случае в карбидах металлов наблюдаются все три типа взаимодействия: ковалентно-металлическое Me—Me, ковалентно-ионное Me—C и ковалентное C—C, которые можно представить обобщенной трехзонной моделью. Наибольшей энергией в электронном спектре обладает взаимодействие Me—Me, за ним следует C—C и Me—C, поэтому энергия химических связей Me—Me в карбидах наименьшая, а Me—C— наибольшая. Свойства же карбидов определяются всей совокупностью межатомных взаимодействий. Необходимо отметить, что в изложенном выше не учитывается зависимость энергетического состояния электронов связей Me—Me и всего кристалла в целом от степени дефектности решетки и экранирования этих связей атомами углерода. Подробно эти вопросы будут рассмотрены при анализе термодинамических свойств карбидов тугоплавких металлов IV и V групп периодической системы.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДОВ ОТ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В соответствии с приведенной ранее классификацией карбидов [17, 18] рассмотрим зависимость их термодинамических свойств от природы химической связи.

Солеобразные карбиды. К этой группе карбидов принадлежат ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов (за исключением бериллия и магния). Что касается карбидов щелочных металлов, то при переходе от карбидов лития к карбидам натрия, калия, рубидия и цезия усложняются структурные элементы из атомов углерода. Литий образует только один ацетиленид Li_2C_2, а натрий, наряду с Na_2C_2,— NaC_4, NaC_8, NaC_{16}, NaC_{64}, для калия,

помимо K_2C_2, характерны KC_4, KC_8, KC_{16}, KC_{32} и т. д. То же наблюдается для рубидия и цезия [13].

Такое усложнение углеродных структурных элементов свидетельствует об уменьшении доли связи Me—C в общей энергии связи карбидов при переходе от лития к цезию. К сожалению, термодинамические данные для этих карбидов получены с большой погрешностью. Так, для карбидов натрия и калия не установлен достаточно надежно даже знак теплоты образования. Поэтому сделать предварительный вывод о зависимости термодинамических свойств от характера химической связи в этих карбидах не представляется возможным. Немного лучше обстоит дело с термодинамическими данными для ацетиленидов кальция, стронция и бария. Стандартные теплоты образования этих веществ измерены с относительно удовлетворительной точностью ± 20—30%. Однако значения стандартных теплот образования рассматриваемых карбидов равны в пределах приведенной погрешности. Можно ожидать, что, как и для щелочных металлов, по мере увеличения атомного номера металла вследствие увеличения энергии электронов в изоструктурных карбидах щелочных металлов теплота образования будет понижаться.

Ковалентные карбиды. К этому классу соединений принадлежат типичные ковалентные карбиды бора и кремния. Энергия связи в этих карбидах определяется ковалентным взаимодействием B—C и Si—C. В связи с тем, что энергия электронов участвующих в химической связи у атомов кремния выше, чем у бора, энергия связи Si—C в карбиде меньше. Это следует из того, что теплота атомизации карбида бора (314 *ккал/моль*) на 25 ± 2 *ккал* выше, чем карбида кремния. Кроме общих соображений о ковалентном характере связи в карбидах бора и кремния эта точка зрения подтверждается прямыми данными по их испарению. Как уже отмечалось, пар над карбидом бора, кроме атомов бора и углерода, содержит молекулы BC, B_2C, BC_2, а пар над карбидом кремния — атомы кремния и молекулы SiC, Si_2C, SiC_2. Причем энергии диссоциации молекул BC_2 и SiC_2 примерно одинаковы.

Что касается карбидов бериллия и магния, у которых энергия связи, по-видимому, определяется поляризованными ковалентными связями Be—C и Mg—C, то из-за отсутствия надежных термодинамических данных об этих карбидах делать какие-либо заключения о влиянии характера межатомного взаимодействия на рассматриваемые свойства преждевременно. О том, что степень поляризации связей Be—C в карбиде высока, свидетельствуют опытные данные по испарению этого соединения.

Как уже упоминалось, пар над карбидом бериллия состоит только из атомов бериллия и не содержит молекул карбида. К ковалентным карбидам следует отнести также карбид алюминия. Как и карбиды бора, кремния и бериллия, это соединение обладает высокой твердостью и является полупроводником [13]. Пар над ним, помимо атомов металла, содержит также молекулы Al_2C_2, следовательно,

общая энергия связи в карбиде алюминия Al_4C_3 определяется энергией связи Al—C.

Галлий и германий не образуют твердых карбидов, однако такие соединения существуют в газовой фазе в виде полимерных молекул. Энергия связи и структуры этих соединений точно не определены. По-видимому, это обычные линейные молекулы, химическая связь в которых осуществляется связывающими и разрыхляющими σ- и π-молекулярными орбиталями.

Металлоподобные (ковалентно-металлические) карбиды. Это класс наиболее интересных в практическом отношении карбидов и

Таблица 100

Грамм-атомные стандартные теплоты атомизации карбидов тугоплавких металлов, *ккал/г-ат*

Карбид	$\Delta H^0_{\Omega,\,298}$	Карбид	$\Delta H^0_{\Omega,\,298}$	Карбид	$\Delta H^0_{\Omega,\,298}$
Ti	163	V	156	Cr	110
Zr	178	Nb	187	Mo	170
Hf	187	Ta	195	W	190

не удивительно, что определению термодинамических свойств этих веществ посвящено наибольшее количество работ.

Мы рассмотрим свойства карбидов в зависимости от природы образующих их металлов.

Карбиды переходных металлов. Наибольший интерес представляют монокарбиды титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала. Все они являются фазами внедрения с широкой областью гомогенности со структурой каменной соли. Химическая связь в них осуществляется за счет ковалентно-металлического взаимодействия Me—Me и ковалентного Me—C. Из сопоставления грамм-атомных теплот атомизации для карбидов стехиометрического состава (табл. 100) следует, что энергия связи в ряду карбид металла IV группы — карбид металла V группы — карбид металла VI группы имеет сложный характер.

Причина такого характера изменения теплот атомизации обусловлена ростом энергии электронов связи. Энергия электронов незастроенных оболочек, в частности *d*-уровней, близка к таковой валентных электронов, однако соответствующая им плотность распределена у них ближе к атомному ядру, чем у валентных электронов. С ростом главного квантового числа энергия электронов увеличивается и связь их с ядром уменьшается, что обеспечивает участие этих электронов в химической связи с таковыми соседних атомов. Особенно четко это проявляется в чистых металлах, когда стандартная теплота сублимации с возрастанием главного квантового числа растет от 112,7 *ккал* для Ti до 142 и 150 *ккал* для Zr и Hg, соответственно. Еще более четко рост стандартных теплот сублимации наблюдается в ряду V (122), Nb (172) и Ta (186), а также Cr (94), Mo (167), W (200) [25].

В связи с тем что в кристаллах переходных металлов свободных орбиталей больше, чем электронов, то заполняются в первую очередь связывающие орбитали. При этом следует учитывать, что часть электронов, осуществляя π-связи, образует коллектив свободных электронов ферми-жидкости, обеспечивая металлическую проводимость. Однако энергия связи, обусловленная свободными электронами, мала.

Если принять за меру энергии связи теплоту сублимации металлов, то таковая щелочных металлов, где эта связь появляется в наиболее чистом виде, изменяется от 26 (Na) до 18,5 *ккал/г-атом* (Cs) [25]. Так как в этих металлах приходится около одного свободного электрона на атом, то можно грубо считать, что коллективизация одного электрона на атом соответствует примерно 20 *ккал*. По-видимому, подобная картина наблюдается и у карбидов. Большую часть электронов *d*- и *s*-уровней металла и *sp*-уровней углерода заполняют связывающие орбитали, образуя прочные ковалентные связи Me—C, меньшая часть *d*- и *s*-электронов металла образует менее прочные ковалентно-металлические связи Me—Me. Ввиду того, что в комплектных карбидах металлов IV группы валентные электроны почти полностью насыщают таковые углерода, образуя связи Me—C, концентрация свободных электронов в таких карбидах невелика.

Вопрос о происхождении этих электронов для карбидов типа карбида титана окончательно не выяснен — или перекрытие полос с минимумом на кривой плотности состояний у границы Ферми обусловлено природой карбида, или оно вызвано примесями. По крайней мере, концентрация свободных электронов при комнатных температурах не превышает 0,1—0,2 электрона на атом [471, 473], а для комплектного карбида при температурах жидкого гелия, по-видимому, равна нулю [465]. Поэтому влиянием этих электронов на прочность связи в карбидах металлов IV группы можно пренебречь. Тогда прочность связи в рассматриваемых карбидах полностью определяется энергией и числом электронов связи Me—C. Вследствие этого становятся понятными данные, полученные по измерению теплоемкости карбидов титана, циркония и гафния.

Объяснение того факта, что экспериментальные значения теплоемкостей карбида титана и циркония ниже оцененных по правилу аддитивности, можно найти сравнивая процессы нагрева кристаллов химического соединения и механической смеси кристаллов компонентов того же стехиометрического состава. При нагреве какого-либо кристалла основная часть энергии затрачивается на увеличение амплитуды колебаний атомов или ионов в узлах кристаллической решетки (возбуждения химических связей) и значительно меньшая ее часть — на увеличение энергии электронов.

В химическом соединении атомы (следовательно, и валентные электроны, участвующие в образовании связей) связаны более прочно, чем в свободных компонентах. Поэтому при нагреве на одно и то же

число градусов атомы химического соединения запасают меньше энергии, чем механическая смесь компонентов того же состава, в которой межатомные связи менее прочны. С этой точки зрения для веществ одного класса, если пренебречь вкладом электронной теплоемкости и различием в ангармоничности колебаний атомов в свободных компонентах и соединении, можно считать справедливым утверждение о том, что чем прочнее связь в химическом соединении, тем его теплоемкость должна быть меньше. Сказанное хорошо иллюстрируется выводами об изменении прочности связи при переходе от карбида титана к карбиду гафния: прочность Ме—С взаимодействия возрастает за счет увеличения числа электронов связи и, следовательно, растет общая энергия связи, что приводит к уменьшению теплоемкости в ряду карбид титана — карбид циркония — карбид гафния.

Подобные закономерности наблюдаются для карбидов металлов V группы. В отличие от карбидов металлов IV группы, здесь наблюдается изменение долей связи Ме—Ме и Ме—С. Если считать, что валентность углерода в этих карбидах полностью компенсирована металлическим окружением, как мы предположили для карбидов металлов IV группы, то для осуществления связи с ближайшими соседними атомами углерода каждый атом металла отдает около четырех электронов, тогда как пятый образует ковалентно-металлические связи Ме—Ме. Сделанное предположение подтверждается опытными данными. Так, по данным работы [473], число носителей тока в приближении свободных электронов при $m^+ = m$ для карбидов металлов V группы близко 0,8—1, более строгие рентгеноспектральные данные для карбида ниобия дают значение 0,5—0,66 свободных электронов на одну условную «молекулу» Nb C [469].

Наличие свободных электронов для рассматриваемых карбидов должно отражаться на электронном вкладе в теплоемкость. Действительно, для карбидов ванадия, ниобия и тантала аддитивные значения теплоемкости ниже, чем найденные из эксперимента, а значение коэффициента γ, определяющего величину электронной теплоемкости, составляет $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ *кал/моль · град*². Принимая, что электронная теплоемкость изменяется линейно с ростом температуры, при 1200° С для $NbC_{0,98}$ получим $C_э = 0{,}792$ *кал/моль · град*, что составляет 6,2% от экспериментального значения общей теплоемкости при этой же температуре. При 2000° С значение $C_э$ составляет уже 9,2% от экспериментального значения. В то же время для карбидов титана и циркония величина γ меньше $1 \cdot 10^{-4}$ *кал/моль* × × *град*² [473, 465]. Если принять, что она равна этой величине, то $C_э$ при 1200° С составляет 1% от экспериментального значения теплоемкости.

Для карбида тантала, как уже указывалось, $\gamma = 7{,}6 \times \times 10^{-4}$ *кал/моль · град*², что еще выше, чем для карбида ниобия. Высокие значения коэффициента электронной теплоемкости карбидов переходных металлов V группы периодической системы, по сравнению с карбидами металлов IV группы, связаны с увеличением доли электронов, участвующих в связи Ме—Ме. Это подтверждается данными по испарению [15] и прочностным характеристикам [474]. Известно, что величина теплоемкости кристалла должна коррелироваться со значением его упругих постоянных. Поэтому интересно сопоставить экспериментальные данные теплоемкости карбидов с высокотемпературными модулями упругости первого рода E [474]. Такое сопоставление величин теплоемкости карбидов, наиболее близких по составу к стехиометрическим, при температуре 1300° К приведено в табл. 101. Данные таблицы показывают, что теплоемкость карбидов IV и V групп периодической системы элементов уменьшается по мере увеличения модуля упругости. Это еще раз подтверждает увеличение прочности химической связи от карбида титана до карбида гафния, от карбида ванадия до карбида тантала.

Таблица 101

Теплоемкость и модуль упругости карбидов

Монокарбид	C_p, *кал/моль·град*	$E \cdot 10^{-6}$, *кг/см²*
Титана	12,29	4,5
Циркония	11,65	5,5
Гафния	11,29	7,5
Ванадия	12,98	4,2
Ниобия	12,94	5,4
Тантала	12,53	7,4

Согласно принятому предположению о том, что при увеличении прочности химической связи теплоемкость однотипных соединений должна уменьшаться, следует ожидать увеличения теплоемкости от $MeC_{1,0}$ к MeC_x, где $x < 1$ в пределах области гомогенности, так как в этом ряду суммарная прочность связи понижается [475]. Последний факт связан с тем, что при уменьшении содержания углерода в области гомогенности карбидов тугоплавких металлов доля электронов, осуществляющих связи Ме—Ме, возрастает и увеличивается электрон-электронное взаимодействие, вызывающее разрыхление решетки и уменьшение прочности связи. Однако на опыте наблюдается уменьшение грамм-формульной теплоемкости при увеличении дефектности подрешетки углерода. Это противоречие устраняется, если сравнить грамм-атомные теплоемкости карбидов. Из табл. 102 видно, что величина грамм-атомной теплоемкости карбидов титана растет по мере увеличения числа структурных вакансий по углероду в решетке карбида. Такая же закономерность наблюдается для монокарбидов циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала.

Зависимость теплоемкости от состава обусловлена характером Ме—Ме связей в карбидах. Действительно, если принять, что энергия единичной связи Ме—С не зависит от числа и взаимного расположения С-вакансий в решетке, что в известной мере оправдывает комплектность окружения атомов углерода металлическими атомами в условиях полной компенсации валентности, то единичная связь Ме—С характеризуется постоянным числом электронов связи и, следовательно, приблизительно постоянной энергией.

При этом следует учитывать, что энергию электростатического отталкивания вакансий, в силу практического отсутствия в преобладающей области гомогенности смежных вакансий, можно не учитывать, а взаимодействие Ме-вакансия учитывать как взаимодействие Ме—Ме через С-вакансию [475]. Принимая во внимание качественную корреляцию между общей энергией связи и теплоемкостью, рассмотрим характер изменения последней на основании приведенных соображений.

В карбидах титана, циркония и гафния связи Ме—Ме слабы, образование структурных вакансий в подрешетке углерода освобождает соответствующее число электронов металла от участия в ковалентной связи, они распределяются по связям Ме—Ме, причем экранирование этих связей уменьшается. Однако эти эффекты не сильно влияют на энергию связи Ме—Ме, поэтому изотермы термоемкости карбидов металлов IV группы имеют почти линейный характер.

Таблица 102

Грамм-атомная теплоемкость карбидов титана (*кал/г-атом·град*)

$T°$, K	$TiC_{0,99}$	$TiC_{0,82}$	$TiC_{0,71}$	$TiC_{0,64}$
1200	6,02	6,31	6,41	6,52
1400	6,33	6,61	6,70	6,79
1600	6,65	6,92	6,97	7,05
1800	6,97	7,23	7,30	7,36
2000	7,29	7,53	7,70	7,76
2200	7,60	7,84	8,24	8,42
2400	7,92	8,15	9,01	9,60
2600	8,24	8,45	9,80	10,20

В карбидах ванадия, ниобия и тантала связи Ме—Ме при наличии пятого валентного электрона атома металла более прочны, чем в карбидах металлов IV группы периодической системы. Появлений С-вакансий приводит к увеличению числа электронов связей Ме—Ме. Изменяется также число неравноценных связей Ме—Ме, проходящих соответственно между двумя атомами углерода, а также вблизи одной или двух вакансий. В соответствии с таким сложным характером изменения прочности связи Ме—Ме изотермы зависимости теплоемкости карбидов ванадия, ниобия и тантала от состава имеют сложный характер, что подтверждается данными, приведенными на рис. 45, 46.

Как уже отмечалось, нами впервые обнаружено, что при температуре выше 2200° K почти для всех нестехиометрических карбидов титана, циркония и ниобия наблюдается аномальный рост теплосодержания с увеличением температуры (на рис. 45, 46 этот вклад не учитывается).

Исходя из этих данных, трудно сделать окончательный вывод о природе наблюдаемого явления. Однако тот факт, что логарифм прироста теплосодержания является во всех случаях линейной функцией обратной температуры, позволил предположить, что интенсивный рост теплосодержания и теплоемкости обусловлен образованием термических вакансий. По-видимому, их образование происходит в подрешетке углерода. В пользу последнего предположения говорят следующие факты:

1. Эффект наблюдается при изменении концентрации углерода.
2. Теплоты образований для карбидов равной дефектности близки между собой, т. е. не зависят от природы металла, образующего карбид, и составляют 40% от теплоты сублимации углерода для составов $MeC_{0,75}$.

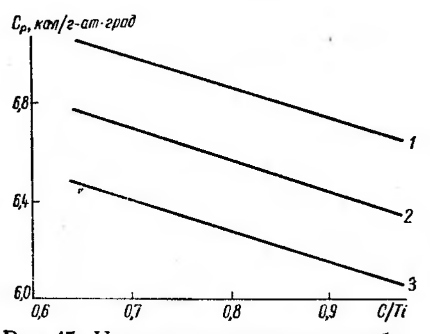


Рис. 45. Изотермы теплоемкости карбида титана в области гомогенности:
1 — 1600° K; *2* — 1400° K; *3* — 1200° K.

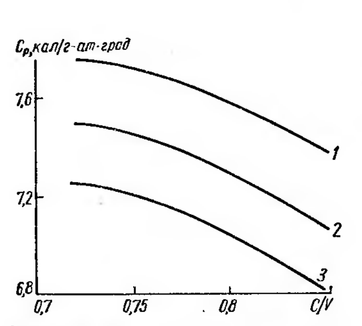


Рис. 46. Изотермы теплоемкости карбида ванадия в области гомогенности:
1 — 1600° K; *2* — 1400° K; *3* — 1200° K.

3. Чем больше концентрация структурных С-вакансий в подрешетке углерода, тем выше энергия образования термических вакансий, что качественно согласуется с данными по диффузии углерода в карбидах. Так, для карбида ниобия в области гомогенности с ростом С-вакансий энергия активации диффузии углерода в карбиде увеличивается [477].

Рассматривая теплоемкость кубических монокарбидов тугоплавких металлсв, мы получили косвенные сведения о величине и изменении химической связи. Прямую информацию можно получить, используя стандартные теплоты образования карбидов в зависимости от их состава в области гомогенности, привлекая данные об их испарении, при которых карбиды диссоциируют на атомный металл и углерод.

Как и ранее, принимаем, что энергия единичной связи Ме—С является постоянной и не зависит от числа С-вакансий. Следовательно, энергия решетки определяется количеством этих связей и характером изменения единичных связей Ме—Ме. Примем, что вклад свободных электронов в энергию связи невелик. Тогда в первом

приближении энергию связи атомов углерода и металла с кристаллом карбида можно заменить таковой с их ближайшими соседями. Если ограничиться первой и второй координационными сферами, то энергию связи углерода с кристаллом можно заменить таковой с шестью металла и двенадцатью углерода. Энергией электростатического взаимодействия углеродных атомов в силу электронейтральности атомов углерода и удаления узлов второй координационной сферы можно пренебречь. Поэтому энергию связи атома углерода с решеткой можно приравнять энергии связи этого атома с шестью атомами металла.

В отличие от атомов углерода энергию связи атома металла с кристаллом карбида следует заменить энергией связи с шестью атомами углерода и двенадцатью металла, так как электроны металлов из-за высокой энергии обеспечивают большее дальнедействие.

Если использовать эту грубую модель для рассмотрения результатов по скорости испарения карбидов, которые пропорциональны давлению пара углерода и металла над карбидами, то становится ясно, что испарение карбида должно начинаться с испарения углерода, который менее прочно связан с решеткой, чем металл. Это происходит до тех пор, пока энергия связи Ме-решетки за счет образования С-вакансий не станет равной энергии связей С-решетки. При соблюдении этого равенства металл и углерод будут испаряться в соответствии с составом карбида.

Таким образом, равенство энергии связи металл — решетка и углерод — решетка, т. е. условие конгруэнтного испарения, можно записать

$$6U_{\text{Me—C}} = (6 - n)\,U_{\text{Me—C}} + 12U_{\text{Me—Me}}, \qquad \text{(VI.2)}$$

где $U_{\text{Me—C}}$, $U_{\text{Me—Me}}$ — энергия единичной связи Ме—С и Ме—Ме; n — число структурных вакансий углерода в рассматриваемой элементарной ячейке карбида.

При исследовании испарения нами установлено, что карбиды титана, циркония и гафния в области температур 2800—3300° С испаряются без существенного изменения составов, т. е. для этих карбидов $n \ll 1$ и, как вытекает из уравнения (VI.2), $U_{\text{Me—C}}$ значительно превышает $U_{\text{Me—Me}}$. Действительно, при разрыве связей, удерживающих атом углерода в решетке ($6U_{\text{Me—C}}$), энергии оставшихся связей $(6 - n)$ $U_{\text{Me—C}}$ и $12U_{\text{Me—Me}}$ недостаточно, чтобы удержать атом металла в решетке, и он испаряется.

В отличие от карбидов титана циркония и гафния, карбиды ванадия, ниобия и тантала в области температур 2500—3400° С при испарении первоначально теряют углерод, а затем испаряются при постоянных составах, близких к нижней границе области гомогенности. Следовательно, для этих карбидов $U_{\text{Me—Me}}$ значительно больше, чем для карбидов металлов IV группы. Выразим полную энергию связи атомов с решеткой карбида через теплоту атомизации. Эту величину можно приравнять сумме всех энергий единичных свя-

зей $U_{\text{Me—C}}$ и $U_{\text{Me—Me}}$, отнесенных к грамм-формульному количеству карбида

$$\Delta H^0_{\Omega,298} = \sum_{i=1}^{p_1} U_{i\,(\text{Me—C})} + \sum_{j=1}^{p_2} U_{j\,(\text{Me—Me})}, \qquad \text{(VI.3)}$$

где p_1 и p_2 — число связей Ме—С и Ме—Ме.

Так как число атомов в решетке монокарбидов равно $2N$ (N — число Авогадро) и каждый атом имеет K единичных связей, то общая энергия связей Ме—Ме и Ме—С будет соответственно равна

$$\sum_{j=1}^{p_2} U_{j\,(\text{Me—Me})} = K_2 N U_{\text{Me—Me}}, \qquad \text{(VI.4)}$$

$$\sum_{i=1}^{p_1} U_{i\,(\text{Me—C})} = (K_1 - n)\, N U_{\text{Me—C}}. \qquad \text{(VI.5)}$$

Решая совместно (VI.4) и (VI.5), с учетом (IV.3), получим

$$\Delta H^0_{\Omega,298} = K_1 N U_{\text{Me—C}}, \qquad \text{(VI.6)}$$

т. е. стандартная теплота атомизации конгруэнтно испаряющегося карбида, имеющего структуру каменной соли, равна прочности связи Ме—С стехиометрического соединения.

Рис. 47. Характер изменения энергий связи в карбидах ниобия и тантала в области гомогенности:

1 — теплота атомизации карбида тантала; 2 — то же карбида ниобия; 3 — энергия связи металл—углерод в карбиде тантала; 4 — то же в карбиде ниобия; 5 — энергия связи металл —металл в карбиде тантала; 6 — то же в карбиде ниобия.

Так как у карбидов металлов IV группы состав конгруэнтного испарения близок к стехиометрическому, то для этих соединений, как и следовало ожидать, нет заметного различия в величине теплоты атомизации и энергии связи Ме—С. Что касается карбидов металлов V группы, то, зная (VI.6) и теплоту атомизации стехиометрических карбидов, а также приняв во внимание, что с ростом числа вакансий в подрешетке углерода суммарная энергия связи Ме—С уменьшается линейно, можно оценить $\sum U_{i(\text{Me—C})}$ и $\sum U_{j(\text{Me—Me})}$ для конгруэнтно испаряющихся карбидов и $\sum U_{j(\text{Me—Me})}$ для карбидов стехиометрического состава. Результаты расчетов для карбидов ниобия и тантала приведены на рис. 47. Как можно видеть из этого рисунка, по мере роста углеродных структурных вакансий в решетке карбида происходят ослабление общей прочности связи Ме—С и усиление общей прочности связей Ме—Ме.

Если уменьшение прочности связи Ме—С обусловлено уменьшением количества ковалентных единичных связей $U_{\text{Me—C}}$, то рост прочности связи Ме—Ме вызван увеличением энергии единичной связи $U_{\text{Me—Me}}$, также осуществляемой главным образом локализованными электронами. В свою очередь, увеличение энергии $U_{\text{Me—Me}}$ обусловлено ростом числа электронов связи и уменьшением экрани-

рования. Действительно, при отсутствии структурных вакансий в подрешетке углерода атомы углерода экранируют связи Ме—Ме. При образовании вакансий в этой подрешетке у металлов освобождаются четыре электрона, которые осуществляли связь с углеродным атомом, и появляются двенадцать неэкранированных связей Ме—Ме. Как известно, вакансии являются хорошими ловушками электронов, поэтому в суммарном эффекте роста энергии связи Ме—Ме следует учитывать энергию этой связи за счет оттягивания части электронов вакансиями [475].

Несмотря на то, что значения составов конгруэнтного испарения, приведенные на рис. 47, приближенные, это не изменяет качественного вывода о характере и величине химической связи в рассматриваемых соединениях.

Таким образом, если энергия Ме—С монокарбидов IV и V групп периодической системы намного превышает энергию связи Ме—Ме, то эти карбиды испаряются при составах, близких к стехиометрическим. Если же это отличие невелико (2—2,5 раза), то состав конгруэнтного испарения близок к нижней границе области гомогенности.

Как видно из рис. 47, величина суммарной энергии связи Ме—Ме в карбидах тантала и ниобия с ростом числа углеродных вакансий изменяется линейно, т. е. три эффекта — увеличение числа электронов связи, уменьшение экранирования и взаимодействие с вакансиями—дают линейное изменение энергии связи. По нашему мнению, такая линейность обусловлена тем, что составная часть теплоты атомизации (величины, принятой нами за меру прочности связи в карбидах) — стандартная теплота образования нестехиометрических карбидов измерена с точностью 7—10%. В общем случае, зависимость стандартной теплоты образования от состава карбида, вероятно, выражается более сложной зависимостью, чем линейная. Подтверждением этого являются данные по зависимости изотерм теплоемкости карбидов металлов V группы от состава.

Карбиды металлов VI группы отличаются от монокарбидов IV и V групп более сложными структурами. Так, самый богатый хромом карбид $Cr_{23}C_6$ можно рассматривать как структуру, образованную внедрением атомов углерода в решетку металла. Благодаря этому в исходной структуре металла образуются сложные комплексы атомов, соединенные в группы. Прочность связи атомов хрома в этих комплексах с изолированными атомами углерода не будет намного превышать прочность связи между атомами металла. Как показали данные по определению давления пара над карбидами хрома, при нагреве $Cr_{23}C_6$ в первую очередь испаряется хром, что ведет к образованию менее сложных комплексов атомов хрома и взаимодействию атомов углерода между собой, т. е. образуется новая фаза Cr_7C_3.

При дальнейшем нагреве удаление хрома из карбида продолжается, что вызывает распад комплексов из атомов металла и способствует образованию зигзагообразных цепей из атомов углерода,

новая структура соответствует наиболее прочному карбиду хрома Cr_3C_2, который при более высоких температурах диссоциирует на хром и углерод.

Все эти факты подтверждают, что энергия связи в карбидах хрома, как и в других ковалентно-металлических карбидах, определяется взаимодействиями Ме—Ме, Ме—С и С—С, а доля каждого из них в общей энергии связи зависит от структуры и термодинамических свойств соединений в системе хром —углерод. Естественно, что теплота атомизации наибольшая у того из карбидов хрома, который имеет наибольшее число связей Ме—С, как следует из рассмотренных карбидов хрома. Наибольшее число таких связей осуществляется в Cr_3C_2, а наименьшее — в $Cr_{23}C_6$. Несмотря на то что карбиды хрома не являются фазами внедрения ($r_C/r_{Me} = 0{,}61$), их термодинамические свойства подчиняются общим закономерностям.

В соответствии с этим, стандартные теплоты образования, рассчитанные на один грамм-атом металла, увеличиваются в ряду $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2 и соответственно равны: —6,0±0,7; —6,4±0,8; 7,6 ± 0,5 *ккал*.

Что касается карбидов молибдена, то термодинамические свойства этих соединений из-за сложностей идентификации этих фаз определены с неудовлетворительной точностью. Существование стехиометрической фазы МоС подвергается сомнению, а ошибка в определении теплоты образования МоС, по-видимому, составляет 30—50%, что затрудняет рассмотрение термодинамических характеристик.

Для карбидов вольфрама α-W_2C и α-WC величины теплот образования измерены с удовлетворительной точностью — 6,3 ± ±0,6 и —9,67±0,4 *ккал/моль*. Энергию связи карбидов определяют связи W—С, число которых в карбиде WC больше, чем в W_2C. Обращают на себя внимание низкие значения теплот образования карбидов металлов VI группы, что обусловлено прочными единичными связями Ме—Ме.

Таким образом, сопоставление термодинамических характеристик и данных по исследованиям испарения карбидов металлов IV—VI групп периодической системы элементов обнаруживает следующее. При увеличении атомного номера металла, образующего карбид, общая скорость испарения уменьшается, а стандартная теплота образования (по абсолютной величине) и теплота атомизации карбида плавно увеличиваются. Переход от карбидов металлов IV группы периодической системы элементов к карбидам V группы сопровождается уменьшением общей скорости испарения и стандартной теплоты образования и увеличением энергии атомизации карбидов. Для карбидов металлов VI группы (глава 4) характерны увеличение, по сравнению с карбидами металлов V группы, общей скорости испарения и уменьшение стандартных теплот образования и теплот атомизации.

Указанные закономерности изменения свойств карбидов удов-

летворительно коррелируют с выводами модели конденсированного состояния вещества [451, 478] об определяющей роли стабильных электронных конфигураций элементов на свойства образованных ими соединений.

Сопоставление теплот сублимации и плавления, температур плавления и кипения и других физических [479, 480] и физико-химических свойств d-переходных металлов показывает, что стабильность d-электронных конфигураций возрастает с увеличением главного квантового числа d-электронов. Действительно, металлы, для которых главное квантовое число велико, а количество электронов на d-уровне изолированного атома близко к пяти, относительно инертны, наиболее тугоплавки, имеют высокую теплоту сублимации (Ta, W, Re), т. е. эти металлы характеризуются прочными связями Me—Me.

В отличие от d-переходных металлов, для sp-элементов, к которым относится углерод, важнейшим фактором, определяющим их физические и физико-химические свойства, является стремление к образованию стабильных электронных конфигураций типа sp^3 и s^2p.[6]

При образовании карбидов переходных металлов IV—VI групп, очевидно, происходит конкуренция двух основных процессов: металл стремится достроить d-подуровни до d^5, а углерод — к образованию и стабилизации устойчивого состояния sp^3 или s^2p^6. В действительности, вероятно, в кристаллах карбидов d-переходных металлов происходит не непосредственный перенос электронов от металла к углероду или наоборот, а статистическое смещение электронной плотности к центру между остовами металла и углерода, которое обычно наблюдается при осуществлении преимущественно ковалентных связей.

С этой точки зрения в карбидах переходных металлов IV группы должно происходить наименьшее нарушение стабильных sp-конфигураций углерода, т. е. эти карбиды должны характеризоваться высокой устойчивостью подрешетки углерода. Поскольку Ti, Zr и Hf имеют малую вероятность образования стабильных d^5-конфигураций [451], то они, по-видимому, бóльшую часть своих валентных электронов передают на связь с углеродом, который в свою очередь на связь с металлом отдает четыре валентных электрона. В результате этого в карбидах металлов IV группы образуются очень прочные связи Me—C. Вторая часть валентных электронов металла идет на осуществление металлической связи в карбидах. Наличие очень прочных, по сравнению с Me—Me,связей Me—C в карбидах титана, циркония и гафния обусловливает тот факт, что эти металлы образуют только монокарбиды с широкими областями гомогенности. Установление в карбидах металлов IV группы прочных связей Me—C обусловливает высокие температуры плавления этих соединений, превышающие примерно на 1500° K температуру плавления соответствующего металла.

Переход от карбидов металлов IV группы к V группе сопровождается изменением доли связей Me—C и Me—Me в общей энергии связи карбидов. Возрастание вероятности образования стабильных d^5-электронных конфигураций для V, Nb и Ta приводит к увеличению электронов связи и, следовательно, прочности связи Me—Me в карбидах этих металлов, т. е. к возрастанию доли Me—Me взаимодействия в общей энергии связи карбидов металлов этой группы. Следствием этого является образование металлами V группы двух типов карбидов (MeC и Me_2C) с существенно более узкими областями гомогенности, чем у монокарбидов Ti, Zr и Hf. Причем образование монокарбидов стехиометрического состава металлов V группы становится затрудненным [7] из-за наличия очень прочных связей Me—Me, стремящихся уменьшить размеры кристаллической решетки до минимума. Об уменьшении доли связи Me—C в карбидах металлов V группы, по сравнению с карбидами металлов IV группы, свидетельствует тот факт, что температуры плавления карбидов ванадия, ниобия и тантала только на 1000° K выше таковых соответствующих металлов, в то время как для карбидов металлов IV группы это превышение составляет около 1500° K.

Для карбидов металлов VI группы характерен еще больший рост доли связи Me—Me в общей энергии связи карбида, по сравнению с карбидами металлов IV и VI групп. Эти металлы образуют два-три карбида, с очень узкими областями гомогенности или без них. Снижение доли связи Me—C в карбидах хрома, молибдена и вольфрама приводит к тому, что температуры плавления или разложения этих карбидов даже ниже таковых плавления соответствующих металлов.

Карбиды лантаноидов и актиноидов. Лантаноиды образуют с углеродом несколько фаз: Me_3C, MeC, Me_2C и MeC_2, однако термодинамические свойства исследованы только для дикарбидов.

Карбиды актиноидов близки по структурам к карбидам редкоземельных металлов. Они образуют фазы MeC, Me_2C_3 и MeC_2.

Отношение радиусов атомов углерода к радиусу атомов этих металлов меньше 0,59. Поэтому, согласно правилу Хэгга, карбиды лантаноидов и актиноидов являются фазами внедрения.

Для дикарбидов этих металлов, термодинамические свойства которых исследованы наиболее полно, характерна объемноцентрированная тетрагональная структура типа карбида кальция. Если принять группу C_2 за структурную единицу, то такую структуру можно рассматривать как решетку типа каменной соли с тетрагональными искажениями. Все карбиды лантаноидов (по-видимому, за исключением E и C_2) являются металлическими проводниками.

Что касается карбидов актиноидов, то монокарбиды имеют структуру каменной соли. Полуторные карбиды (за исключением тория, который их не образует) кристаллизуются в ОЦК решетке типа Pu_2C_3, в которой атомы углерода образуют пары. Дикарбид тория кристаллизуется в ГЦТ решетку типа ThC_2, дикарбид урана — в решетку карбида кальция, фаза PuC_2 существует при высоких

температурах и изоструктурна дикарбиду урана. Карбиды актиноидов также обладают металлическими характеристиками проводимости.

Как следует из данных о структуре и электрических свойствах карбидов лантаноидов и актиноидов, энергия химической связи в этих соединениях, по аналогии с другими карбидами переходных металлов, определяется взаимодействием Ме—С, Ме—Ме и С—С.

Таблица 103

Конфигурация внешних электронов атомов лантаноидов в основном состоянии и стандартная теплота сублимации

Металл	Электронная конфигурация	$\Delta H^{\circ}_{s,\,298}$ *ккал/г·атом*	Основное состояние
Лантан	$5d6s^2$	103,0	$^2D_{3/2}$
Церий	$4f^26s^2$	111,6	$^3H_6$
Празеодим	$4f^36s^2$	89,1	^4I
Неодим	$4f^46s^2$	78,3	^5I
Прометий	$4f^56s^2$	63	^6H
Самарий	$4f^66s^2$	49,5	$^7F_0$
Европий	$4f^76s^2$	42,1	$^8S_{7/2}$
Гадолиний	$4f^75d6s^2$	95,7	^9D
Тербий	$4f^96s^2$	93,0	$^6H_{5/2}$
Диспрозий	$4f^{10}6s^2$	71,4	$^5I_3$
Гольмий	$4f^{11}6s^2$	70,0	$^4I_{7/2}$
Эрбий	$4f^{12}6s^2$	66,4	$^3H_3$
Тулий	$4f^{13}6s^2$	59,1	$^2F_{5/2}$
Иттербий	$4f^{14}6s^2$	36,3	$^1S_0$
Лютеций	$4f^{14}5d6s^2$	102,2	$^2D_{3/2}$

Следовательно, прочность связи в карбидах лантаноидов и актиноидов зависит, в первую очередь, от числа и энергии электронов атомов металла, участвующих в преимущественно ковалентных связях Ме—С и Ме—Ме.

Рассмотрим возможности образования таких связей каждой группой металлов. Лантаноиды отличаются от обычных переходных металлов тем, что в них последовательно заполняются $4f$-подуровни.

Как уже упоминалось ранее, электроны этих подуровней расположены ближе к атомному ядру, чем валентные, поэтому интеграл перекрытия, характеризующий долю электронов, принимающих участие в химической связи, для f-орбиталей меньше, чем для валентных электронов. Следовательно, f-электроны по своим энергиям ближе к энергии электронных орбиталей ионных остовов кристалла, благодаря чему они, в отличие от d-электронов, слабо возбуждаются при образовании химических связей. Для электронов f-подуровней атомов (ионов) редкоземельных металлов в кристаллах

может быть применено правило Хунда, согласно которому основное (наиболее устойчивое) состояние имеет наиболее высокое значение спиновой мультиплетности.

Отсюда вытекает, что чем больше отклонение электронов атомов редкоземельных элементов от состояния с наибольшей спиновой мультиплетностью (f^7), тем вероятнее переход электронов на более высокие валентные уровни [451]. Подтверждением этому является сопоставление электронных конфигураций, электронных состояний и стандартных теплот сублимации редкоземельных металлов [54]. Сопоставление приведено в табл. 103.

Наибольшая теплота сублимации, а следовательно, и прочность связи у металлов, у которых участвуют в связи d-электроны (лантан, гадолиний, лютеций), что касается атомов с устойчивыми электронными конфигурациями f^7, то у них теплота сублимации наименьшая, что говорит о наименьщем количестве электронов, участвующих в химической связи. Такая закономерность наблюдается для металлов цериевой подгруппы. Что касается иттриевой подгруппы (тербий — лютеций), то по мере заполнения их f-орбиталей электронами, устойчивость орбиталей постепенно увеличивается и при полном заполнении (f^{14}) она достигает максимального значения. Однако энергия полностью заполненных f-орбиталей, по-видимому, выше, чем полузаполненных. Поэтому полузаполненные f-орбитали более устойчивы [451].

Таблица 104

Теплоты реакций диспропорционирования редкоземельных металлов, *ккал/моль*

Дикарбид	ΔH^0_{298}	Дикарбид	ΔH^0_{298}
Лантана	122	Гадолиния	124
Церия	137	Диспрозия	82
Неодима	91	Гольмия	90
Самария	65	Эрбия	86
Европия	58	Иттербия	54

Подобная картина наблюдается и для дикарбидов редкоземельных металлов. В табл. 104 приведены экспериментальные значения теплоты реакции

$$MeC_{2\ тв} = Me_{газ} + 2C_{тв}. \qquad (VI.7)$$

Сопоставление данных этой таблицы с теплотами сублимации лантаноидов обнаруживает симбатность изменения теплот в зависимости от электронной структуры атома редкоземельного металла. Если энергия сублимации определяет энергию связи Ме—Ме, то теплота реакции (VI.7) характеризует энергию удаления атомов металла из решетки карбида, следовательно, она равна суммарной энергии связи Ме—С и Ме—Ме в твердом дикарбиде.

Уменьшение теплоты реакции (VI.7) для металлов цериевой подгруппы от лантана к европию вызвано уменьшением доли связи Ме—Ме в общей энергии связи карбида. Поэтому можно считать, что для карбида европия эти исчезающие связи малы и энергия связи

Ме—С близка к энергии такой связи в карбидах щелочных металлов. К сожалению, для лантаноидов иттриевой подгруппы теплоты реакции (VI.7) определены с неудовлетворительной точностью. Выводы о доле связей в этих карбидах можно сделать только на основе общих предпосылок, из которых следует, что доля связи Ме—Ме в дикарбидах эрбия, тулия и иттербия должна быть наименьшей.

Металлы подгруппы актиноидов, у которых также достраиваются f-подуровни, имеют много общих черт с редкоземельными элементами. Однако между металлами этих двух групп существуют и

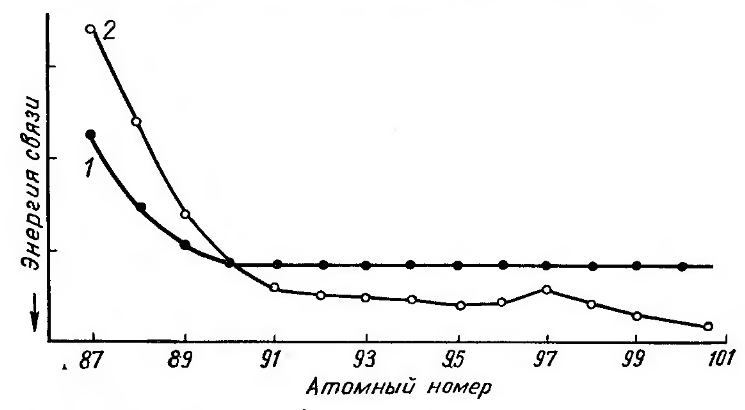


Рис. 48. Качественное сравнение энергии связи:
1 — $6d$- и *2*—$5f$-электроны [481].

различия, обусловленные главным образом тем, что у актиноидов притяжение электронов к ядру значительно слабее, а внешние электроны экранируют $5f$-орбитали менее эффективно, чем $4f$-орбитали. У лантаноидов $4f$-орбитали имеют относительно высокую энергию и распространяются за пределы $5s$- и $5p$-орбиталей, но по мере увеличения атомного номера их энергия понижается и они становятся внутренними орбиталями (принадлежащими ионному остову кристалла). Как внутренние орбитали они не участвуют непосредственно в химической связи. Это проявляется, если рассматривать данные табл. 103 для металлов иттриевой подгруппы.

Порядок перехода от внешних к внутренним орбиталям в случае $5f$-орбиталей такой же, как и в случае $4f$-орбиталей, поэтому у тория ($6d^27s^2$), следующего за актинием ($6d7s^2$), нет f-электронов. Но они появляются у урана и последующих элементов. На рис. 48 приближенно показано изменение энергии притяжения к ядру наиболее слабо связанных $5f$- и $6d$-электронов. Из спектральных, химических и других данных следует, что энергия $5f$-уровня с увеличением атомного номера последовательно понижается, по сравнению с $6d$-уровнем.

Сравнивая рис. 48 с подобными данными для лантаноидов можно заключить, что точка пересечения кривых для d- и f-орбиталей

расположена по-разному относительно начала каждого ряда элементов и что у $5f$-орбиталей понижение энергии и сокращение размеров выражены не столь отчетливо, как у $4f$-орбиталей.

Таким образом, $5f$-орбитали простираются за пределы $6s$-и $6p$-орбиталей в большей степени, чем $4f$-орбитали за пределы $5s$ и $5d$. Увеличенная пространственная протяженность $5f$-орбиталей была доказана экспериментально [482]. Следовательно, в ряду актиноидов от урана до америция энергии $5f$-, $6d$-, $7s$- и $7p$-орбиталей примерно одинаковы. Если учесть, что эти орбитали перекрываются в пространстве, то вполне возможно, что они могут принимать участие в образовании химической связи.

Таблица 105

Стандартные теплоты сублимации актиноидов

Атомный номер	Элемент	Электронная конфигурация	$\Delta H^0_{S,298}$ *ккал/г-ат*
89	Актиний	$6d7s^2$	94
90	Торий	$6d^27s^2$	136
92	Уран	$5f^36d7s^2$	122
94	Плутоний	$5f^67s^2$	83

Рассматривая данные по теплотам сублимации актиноидов (достоверные значения имеются всего для четырех металлов), можно проследить зависимость энергии связи от электронной конфигурации металла. Такое сопоставление приведено в табл. 105, из которой следует, что актиний и торий являются электронными аналогами лантана и гафния. Вследствие высокой энергии валентных электронов и свойств $6d$-орбиталей теплоты сублимации этих актиноидов несколько ниже, чем их аналогов. Что касается урана и плутония, то это типичные f-металлы. Особенности f-орбиталей актиноидов приводят к тому, что их энергия связи значительно превышает таковую редкоземельных металлов с близкой электронной структурой.

Характерно, что аналогичным образом (см. табл. 105) изменяется и теплота реакции (VI.6) для дикарбидов актиноидов. Значения этих величин для дикарбидов тория, урана и плутония соответственно равны: 168, 148 и 102 *ккал/моль*. Конечно, этих данных недостаточно для окончательных заключений, однако и они позволяют сделать качественный вывод о том, что энергия связи Ме—Ме, по-видимому, в дикарбидах актиноидов уменьшается при переходе от тория к плутонию, причем в большей степени, чем энергия связи Ме—С.

Как уже отмечалось, некоторые актиноиды, помимо дикарбидов, образуют кубические монокарбиды. Эти фазы по своим свойствам напоминают монокарбиды переходных металлов. Если для этих монокарбидов актиноидов рассмотреть реакцию

$$MeC_{тв} = Me_{газ} + C_{тв}, \qquad (VI.8)$$

то ее теплота уменьшается в ряду карбид тория (167), карбид урана (149), карбид плутония (94), который подобен дикарбидному ряду. Это указывает на идентичность изменения энергии связи Ме—С и Ме—Ме в моно- и дикарбидах актиноидов.

В отличие от карбидов переходных металлов, над карбидами актиноидов обнаружены газообразные карбиды MeC_2, а над некоторыми дикарбидами редкоземельных металлов, кроме MeC_2, молекулы MeC и MeC_4.

Прочность химической связи газообразных молекул характеризуется энергией диссоциации, а природа и тип химической связи — долей участия и энергией электронов атомов металла и углерода. Зависимость энергии диссоциации газообразных дикарбидов редкоземельных металлов от числа f-электронов, по крайней мере для металлов цериевой подгруппы, обнаруживает периодичность и подобна таковой теплот сублимации лантаноидов.

Таблица 106

Энергии диссоциации молекул дикарбидов лантаноидов, *ккал/моль*

Дикарбид	D_0^0	Дикарбид	D_0^0
Лантана	307	Гадолиния	302
Церия	304	Диспрозия	275
Празеодима	300	Гольмия	275
Неодима	290	Эрбия	277

Наибольшая энергия диссоциации, так же как и теплота сублимации, соответствует лантану, церию и незначительно уменьшается к празеодиму и неодиму. Что касается дикарбидов самария и европия, то над ними газообразные карбиды не обнаружены. Аналогичная зависимость должна, по-видимому, наблюдаться для газообразных карбидов иттриевой подгруппы. Значения энергии диссоциации молекул дикарбидов приведены в табл. 106.

Строение молекулярного комплекса C_2 до настоящего времени не исследовано, поэтому судить о природе химической связи в газообразных карбидах лантаноидов преждевременно. Можно предположить, что комплекс C_2 в определенной мере подобен атомарному кислороду, причем занимает промежуточное положение между кислородом и серой [54].

Еще в меньшей мере можно сделать выводы о природе связи в молекулах MeC_4 и дикарбидах актиноидов. Появление в парах сложных компонентов обусловлено особенностями химического строения как кристаллов, так и газообразных молекул. Термодинамические данные позволяют судить о прочности единичных связей. Так, прочность связи атомов металла с решеткой карбида характеризуется теплотой реакций (VI.7, VI.8). Теплота реакции сублимации дикарбидов

$$MeC_{2тв} = MeC_{2газ} \quad \text{(VI.9)}$$

характеризует прочность связи молекул MeC_2 с решеткой. Энергия разрыва связи этих молекул в первом приближении характеризует прочность связи Ме—С в твердом состоянии, а теплота атомизации кристаллов карбида является мерой химической связи атомов металла и углерода с решеткой.

Точное распределение этой прочности связи на энергетические вклады единичных связей возможно только в том случае, когда известно распределение электронов по этим единичным связям. Однако надежные данные о таком распределении для карбидов отсутствуют. Поэтому мы и предприняли качественную попытку выделить энергетические вклады единичных связей карбидов на основании физико-химических и, в первую очередь, термодинамических свойств рассмотренных веществ и общих представлений о природе химической связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schick H. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. Vol. 1 and 2, Academic Press, New York, 1966.
2. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. «Наукова думка», К., 1971.
3. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, М., 1965.
4. Brewer L.— Experientia Suppl., 1957, 7, 227.
5. Searsy A. W. — In: Progress in Inorganic Chemistry, 3, Academic Press, New York, 1962.
6. Кинжери В. Д. Измерения при высоких температурах, ГНТИЛЧЦМ, М., 1963.
7. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. Атомиздат, М., 1970.
8. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. «Металлургия», М., 1969.
9. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. Металлургиздат, М., 1957.
10. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. Изд-во АН УССР, К., 1960.
11. Самсонов Г. В., Портной К. И. Сплавы на основе тугоплавких соединений. Оборонгиз, М., 1961.
12. Kubaschewski O., Evans E. L. L. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, London — New York — Paris — Los Angeles, 1958.
13. Косолапова Т. Я. Карбиды. «Металлургия», М., 1968.
14. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. «Металлургия», М., 1969.
15. Фесенко В. В., Болгар А. С. Испарение тугоплавких соединений. «Металлургия», М., 1966.
16. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. «Химия», М., 1970.
17. Меерсон Г. А. Краткая химическая энциклопедия, III. «Советская энциклопедия», М., 1964, 424.
18. Самсонов Г. В.— Укр. хим. журн., 1965, 21, 1006.
19. Герасимов Я. И., Древинг В. П. и др. Курс физической химии, 1. «Химия», М., 1970.
20. Крафтмахер Я. А.— В кн.: Работы по физике твердого тела, вып. 2. «Наука», Новосибирск, 1967.
21. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic Properties of the Elements. Advances in Chemistry Series, 18, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1956.
22. Гурвич Л. В., Хачкарузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 1 Изд-во АН СССР, М., 1962.
23. Stull D. R. JANAF Thermochemical Tables. Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1961.
24. Stull D. R. JANAF Thermochemical Tables. PB — 168 370. Clearinghouse, U. S. Depart. of Commerce, Nat. Bur. Stand., 1965.
25. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М., 1961.

26. Hertz G.— Wied. Ann., 1882, 17, 177.
27. Knudsen M.— Ann. Physik, 1915, 47, 697.
28. Langmuir I.— Phys. Rev., 1913, 1, 337, 1237.
29. Аварбе Р. Г., Никольский С. С.— Теплофизика высоких температур, 1963, 1, 39.
30. Аварбе Р. Г., Никольский С. С.— ЖФХ, 1968, 42, 637.
31. Аварбе Р. Г., Вильк Ю. Н.— Теплофизика высоких температур, 1964, 2, 406.
32. Clausing P.— Ann. d. Physik, 1932, 42, 961.
33. Gregory N.— J. Phys. Chem., 1963, 67, 619.
34. Hirth J., Pound G.— J. Phys. Chem., 1956, 61, 1216.
35. Hirth J., Pound G.— J. Phys. Chem., 1960, 64, 619.
36. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. «Металлургия», М., 1966.
37. Ветренко Е. А., Микулинский А. С., Фришберг И. Ф.— ЖФХ, 1962, 36, 1585.
38. Фирсова Л. П.— ЖФХ, 1962, 36, 1607.
39. Фирсова Л. П.— ЖФХ, 1962, 36, 2224.
40. Любитов Ю. Н.— ЖФХ, 1963, 37, 1917.
41. Комлев Г. А.— ЖФХ, 1964, 38, 2747.
42. Муратов В. Г.— ЖФХ, 1967, 41, 2353.
43. Rossman M., Iarwood J.— J. Chem. Phys., 1953, 21, 1406.
44. Stern I., Gregory N.— J. Phys. Chem., 1957, 61, 1226.
45. Приселков Ю. А., Сапожников Ю. А., Цепляева А. В.— Вестник МГУ, сер. II, 1964, 5, 74.
46. Pealver R., Searcy A. W.— J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2076.
47. Garison K., Gilles P., Thorn R.— J. Chem. Phys., 1963, 38, 2725.
48. Motzfeldt K.— J. Phys. Chem., 1955, 59, 139.
49. Whitmann C.— J. Chem. Phys., 1952, 20, 161.
50. Whitmann C.— J. Chem. Phys., 1953, 21, 1407.
51. Balson E.— J. Phys. Chem., 1961, 65, 1151.
52. Евсеев А. М., Воронин Г. Ф. Термодинамика и структура жидких сплавов. Изд-во МГУ, М., 1966.
53. Гинзбург В. М. Методы измерения высоких температур. ЦНИИЧЦМ, М., 1963.
54. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. «Наукова думка», К., 1972.
55. Hildenbrand D. L., Hall W. F.— J. Phys. Chem., 1962, 66, 754.
56. Zwieker C.— Physica (Niederland), 1925, 5, 249, 319.
57. Исследование при высоких температурах. ИЛ, М., 1962.
58. Гордиенко С. П., Фесенко В. В.— Порошковая металлургия, 1965, 2, 97.
59. Фесенко В. В., Гордиенко С. П., Лысенко А. А.— Порошковая металлургия, 1971, 1 (97), 105.
60. Westrum E. F., Feick G.— J. Chem. and Engn. Data, 1963, 8, 176.
61. Kelley K. K.— J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 4, 1137.
62. Черняев В. С., Щетников Е. Н., Швейкин Г. П., Кренцис Р. А., Гельд П. В.— Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1967, 3, 789.
63. Andon R. I. L., Consell I. F., Martin I. F., Hedger H. I.— Trans. Far. Soc., 1964, 60, 498, 1030.
64. Ганенко В. Е., Березовский Г. А., Немпор В. С., Климашин Г. И.— В кн.: Работы по физике твердого тела. «Наука», Новосибирск, 1968.
65. Кантор П. Б., Фомичев Е. Н.— Теплофизика высоких температур, 1968, 1, 48.
66. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г.— Изв. АН СССР. ОТН, металлургия и топливо, 1960, 2, 79.
67. Гусева Е. А., Болгар А. С., Гордиенко С. П., Горбатюк В. А., Фесенко В. В.— Теплофизика высоких температур, 1966. 5, 649.

68. Турчанин А. Г., Орданьян С. С., Фесенко В. В.— Порошковая металлургия, 1967, 9, 23.
69. Турчанин А. Г., Фесенко В. В.— ЖФХ, 1968, **42**, 1026.
70. Levinson L. S.— J. Chem. Phys., 1965, **42**, 2891.
71. King E. G.— Ind. Eng. Chem., 1949, **41**, 1298.
72. Черняев В. С., Летун С. М., Гельд П. В.— В кн.: Физические свойства металлов и сплавов, 186, Тр. УПИ, 1970.
73. Стрелков П. Г., Цукевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г., Самойлов Б. Н.— ЖФХ, 1954, **28**, 459.
74. Пауков И. Е., Стрелков П. Г., Филаткина В. С.— ЖФХ, 1968, **42**, 2962.
75. Стрелков П. Г., Боровик-Романов А. С., Орлова М. П.— ЖФХ, 1954, **28**, 345.
76. Крафтмахер Я. А., Стрелков П. Г.— Прикладная механика и технич. физика, 1960, 3, 194.
77. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, М., 1954.
78. Westrum E. F., Hatcher I. B., Osborne D. W.— J. Chem. Phys., 1953, **21**, 419.
79. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, **1**. Изд-во МГУ, М., 1964.
80. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Чеховской В. Я., Петров В. А.— ЖФХ, 1963, **37**, 10, 2249.
81. Фомичев Е. Н., Кандыба В. В., Кантор П. Б.— Измерительная техника, 1962, 5, 15.
82. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследование термодинамических свойств веществ. ГЭИ, М.— Л., 1963.
83. Корнилов А. Н., Леонидов В. Я., Скуратов С. М.— Вестн. МГУ, серия 2, химия, 1962, 6, 48.
84. Морозова М. П., Хрипун М. К., Ария С. М.— ЖОХ, 1964, **38**, 562.
85. Желанкин В. И., Куцев В. С. —ЖФХ, 1964, **38**, 562.
86. Корнилов А. Н., Зайкин И. Д., Скуратов С. М., Дубровская Л. Б., Швейкин Г. П.— ЖФХ, 1964, **38**, 703.
87. Huber E. J., Holley C. E., Head L., Storms E. K., Krikorian O. H.— J. Phys. Chem., 1961, **65**, 1846.
88. Mah A. D., Boyle B. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 6512.
89. Кусенко Ф. Г., Гельд П. В.— Изв. СО АН СССР, 1960, 2, 46.
90. Корнилов А. Н., Зайкин И. Д., Скуратов С. М., Швейкин Г. П.— ЖФХ, 1966, **40**, 1070.
91. Корнилов А. Н., Зайкин И. Д., Скуратов С. М., Дубровскаи Л. Б., Швейкин Г. П.— ЖФХ, 1967, **41**, 346.
92. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, **2**. Изд-во МГУ, М., 1966.
93. Гальчеико Г. Л., Корнилов А. Н., Скуратов С. М.— ЖНХ, 1960, **5**, 10, 2141.
94. Скуратов С. М., Горотко Н. Н.— Измерительнаи техника, 1964, вып. 2.
95. Rossini F. D. Experemental Thermochemistry, Academic Press, New York, 1965.
96. Корнилов А. Н., Зайкин И. Д., Мартынов Ю. А., Скуратов С. М.— ЖФХ, 1963, **37**, 2606.
97. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, М.— Л., 1949.
98. Леонидов В. Я. Автореф. канд. дис. МГУ, М., 1963.
99. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ. 500. Nat. Bur. Stand., Washington, D. C., 1952.
100. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. «Металлургия», М., 1965.
101 Kelley K. K. U. S.—Bur. Mines Bull., 477. Washington, 1950.

102. Neely I. I., Tecter E., Trice I. B.— J. Amer. Cer. Soc., 1950, **33**, 363.
103. Максименко М. С., Полубелова А. С.— Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, 1955, **33**, 30.
104. Furukawa G., Douglas T., Saba W., Victor A.— J. Res. Nat. Bur. Standarts, 1965, **A69**, 5, 423.
105. Rossini F. D., Pitzer K. S., Arnett R. L., Braun R. M., Pimenter G. S. Seleted Values of Hydrocarbons and Related Compounds. Americ. Petrol. Inst., 1953.
106. Humphrey G. L., Todd S. S., Cougling J. P., King E. G.— U. S. Bur. Mines Rept. Invest, 1952, 4888.
107. Magnus A.— Ann. Physik, 1923, **70**, 303.
108. Weigel O.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1915, 299.
109. Miehr W., Immke H., Kratzert J.— Tonind.— Ztg., 1926, **50**, 1671.
110. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull. 584. Washington, 1960.
111. Miehr W., Immke H., Kratzert J.—Tonind. Ztg., 1926, **50**, 1791.
112. Гурвич Л. В., Хачкарузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, **2**. Изд-во АН СССР, М., 1962.
113. Kelley K. K. U. S.— Bur. Mines Bull. 476. Washington, 1949.
114. Naylor B.— J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 370.
115. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. ИЛ, М., 1954.
116. Крафтмахер Я. А.— В кн.: Исследования при высоких температурах. «Наука», Новосибирск, 1966.
117. Чеховской В. Я.— ЖФХ, 1965, **39**, 2947.
118. Costa P., Conte R.— Nuclear Met. AIME, 1964, 10, 3.
119. Гельд П. В., Цхай В. А., Швейкин Г. П. Химия соединений редких тугоплавких элементов. Изд-во АН СССР, Свердловск, 1967.
120. Болгар А. С., Гусева Е. А., Фесенко В. В. — Порошковая металлургия, 1967, 1 (49), 40.
121. Турчанин А. Г., Фесенко В. В. — Порошковая металлургия, 1968, 1, 88.
122. Levinson L. S. — J. Phys. Chem., 1964, **40**, 1437.
123. Гусева Е. А., Турчанин А. Г., Морозов В. В., Болгар А. С., Фесенко В. В. — ЖФХ, 1971, **45**, 2971.
124. Rostoker W., Yamamoto A.— Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, **46**, 1136.
125. Schönberg R.— Acta Chem. Scand., 1954, 8, 624.
126. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. —ЖНХ, 1957, **2**, 1566.
127. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф.— ЖНФ, 1958, **3**, 403.
128. Третьяченко Л. А. Автореф. канд. дис. ИПМ АН УССР, К., 1966.
129. Schomate C. H., Kelley K. K.— J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 314.
130. Черняев В. С., Щетников Е. Н., Швейкин Г. П., Кренцис Р. П., Гельд П. В.— Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1967, **3**, 789.
131. Волкова Н. М., Алямовский С. И., Гельд П. В.— Изв. АН СССР. ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, 5, 134.
132. Волкова Н. М., Гельд П. В.—Труды Института химии УФ АН СССР, 1967. 14, 41.
133. Toth L. E., Ichikawa M., Chang Y. A.— Acta Met., 1968, **18**, 183.
134. Conte R. Chaleur Spécifique électronique de carbures de metaux de transition. Rapport CEA — R — 2854, 17 juillet, 1964.
135. Sandenav T. A., Storms E. K.— J. Phys. Chem. Solids, 1961, **27**, 217.
136. Pankratz L. B., Weller W. W., Kelley K. K. Rept. Investig Bur. Mines, U. S. Dept. Interior, 6446, 1964.
137. Levinson L. S.— J. Chem. Phys., 1963, **39**, 1550.
138. Kelley K. K.— J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 818.

139. Болгар А. С., Гусева Е. А., Горбатюк В. А., Фесенко В. В.— Порошковая металлургия, 1968, 4, 60.
140. Steher P. et al.— Planseeber. Pulvermet., 1964, **12**, 89.
141. Kelley K. K., Moore G. E. U. S. Bur. Mines Techn. Paper 662, 1944.
142. Desorbo W.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, 1825.
143. Oriani R. A., Murphy W. K.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 343.
144. Moore G. E., Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Techn. Paper 662, 1944.
145. Metcalfe A. G.— J. Inst. Metals, 1946, **73**, 591.
146. Sara R. V.— J. Amer. Ceram. Soc., 1965, **48**, 251.
147. Westgren A., Phragmen G.— Z. anorg. allgem. Chem., 1926, **156**, 27.
148. Westrum E. F., Takahashi Y., Stout N. D.— J. Phys. Chem., 1965, **69**, 1520.
149. Combarieu A., Costa P., Michel J. C.—Compt. Rend., Acad. Sci., 1963, **256**, 5518.
150. Westrum E. F. et al.— In: 3-rd Symp. Thermophys. Properties Paper. La Fayette Ind. Thermophysical Properties at Exstreme Themperatures and Pressures (S. Gratch, ed.),156, Am. Soc. Mech. Engrs, 1965.
151. Harington L. C., Rowe G. H. PWAC—426 Pratt and Whitney Aircraft Div. United Aircraft Corp., 1964; De Crescente and Miller, 1954, цитировано по [7].
152. Levinson L. S.— In: Carbides in Nuclear Energy. Vol. 1. Physical and Chemical Properties Phase Diagrams (L. E. Russel ed.), 429, MacMillan, New York, 1964.
153. Farr L. D. et al.— In: 3-rd Symp. Thermophys. Properties Paper. La Fayette, Ind., Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures (S. Gratch, ed.), 162, Am. Soc. Mech. Engrs., 1965.
154. Levinson L. S.— J. Chem. Phys., 1963, 38, 2105.
155. Kruger O. L., Savage H.— J. Chem. Phys., 1964, **40**, 3324.
156. Guernsey E. W., Sherman M. S.— J. Am. Chem. Soc., 1926, **48**, 1, 140.
157. Edmondson W., Egerton A.— Proc. Roy. Soc., 1927, **A 113**, 520.
158. Yamanaka Y.— J. Electrochem. Soc. Japan, 1960, 28, 9, 427.
159. Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W.— J. Inorg. Nucl. Chem., 159, 29, 2, 311.
160. Flowers R. F., Rauh E. G.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, **28**, 6/7, 1355—1366.
161. Ackermann R. J., Rauh E. G.— J. Chem. Soc., 1962, **36**, 448.
162. Hoch M.— J. Appl. Phys., 1958, **29**, 1588.
163. Yamanaka Y.— J. Electrochem. Soc. Japan, 1960, 28, 10, 501.
164. Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F., Inghram M. G.— J. Phys. Chem., 1958, **62**, 5, 611.
165. Pollock B. D.— J. Phys. Chem., 1959, **63**, 4, 586.
166. Verhaegen G., Stafford F. E., Ackerman M., Drowart J. — Nature, 1962, **193**, 3, 1367.
167. Verhaegen G., Stafford F. E., Drowart J.— J. Chem. Phys., 1964, **40**, 6, 1622.
168. Verhaegen G., Drowart J.— J. Chem. Phys., 1962, **37**, 6, 1367.
169. Wise S. S., Margrave J. L.— J. Phys. Chem., 1960, **64**, 915.
170. Margrave J. L.— In: High Temperature Measurements, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1956.
171. Болгар А. С. Автореф. канд. дис. ИПМ АН УССР, К., 1965.
172. Elliott J. F., Gleiser M. Thermochemistry for Steelmaking. Addision Wesley Publ. Co., Mass., 1960.
173. Robson H. E., Gilles P. W.— J. Phys. Chem., 1964, **68**, 5, 983.
174. Hildenbrand D. L., Hall W. F.— J. Phys. Chem., 1964, **68**, 5, 989.
175. Meschi D. J., Searcy A. W.— J. Phys. Chem., 1959, **63**, 7, 1175.
176. Plante E. R., Schreyer C. H.— J. Res. Nat. Bur. Stand., 1966, **70A**, 3, 253.
177. Kubaschewsky O., Evans E. L. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, London, 1956.

178. Potter N. D., Murad E., Hildenbrand D. L., Inani Y. H., Hall W. F.— Aeronutronic Publ. U—3748, August 1966.
179. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, 1. Spectra of Diatomic Moleculas. D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1950.
180. Ruff O., Konshak M.— Z. Electrochem. Soc., 1926, **32**, 515.
181. Ruff O.— Trans. Electrochem. Soc., 1935, **68**, **87**.
182. Lely J. A.— Ber. deut. Keram. Ges., 1955, 32, 229.
183. Motzfeldt K.— In: XVI Congress of Pure and Applied Chemistry, Paris, July 1957.
184. Drowart J., De Maria G., Inghram M. G.— J. Chem. Phys., 1958, **29**, 5, 1015.
185. Drowart J., De Maria G.— In.: Silicon Carbide. Ed. O'Conner and Smiltenes, Pergamon Press, N. Y., 1959.
186. Grieveson P., Alcock C. B.—In: Special Ceramics, Ed. by P. Popper, London, 1960.
187. Davis S. D., Anthrop D. F., Searcy A. W.— Chem. Phys., 1961, **34**, 2, 659.
188. Wise S. S., Margrave J. L., Feder H. M., Hubard W. N.— J. Phys. Chem., 1963, **67**, 815.
189. Vidale G. L. General Electric Space Sciencies Laboratory TIS, Report № R60—SD—333, Philadelphia, Pennsylvania, 1960.
190. Юдин Б. Ф., Борисов В. Г.— Огнеупоры, 1967, **32**, 8, 44.
191. Куликов И. С.— В кн.: Физико-химические основы производства стали. «Наука», М., 1968.
192. De Maria G., Drowart J., Inghram M. G.— Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II 1958, **3**, 2, 140.
193. Drowart J., De Maria G., Boerboom A. J. H., Inghram M. G.— J. Chem. Phys., 1959, **30**, **1**, 308.
194. Honig R. E.— J. Chem. Phys., 1953, 21, 573.
195. Searcy A. W., Freeman R. D.— J. Chem. Phys., 1955, **23**, 88.
196. Bills J. L., Cotton F. A.— J. Phys. Chem., 1964, **68**, 4, 806.
197. Cottrell T. L. The Strengths of Chemical Bonds. 2nd. Ed. Academic Press, Inc., N. Y., 1958.
198. Kohl F. J., Stearns C. A.— J. Chem. Phys., 1971, **54**, 3, 1414.
199. Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D., Kelley K. K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. J. Wiley, N. Y., 1963.
200. Verhaegen G., Smoes S., Drowart J. WADD—TR—60—782, Pt. 28, AD—46 4599, 1965, цитировано по [198].
201. De Maria G., Guido M., Malaspina L., Pesce B.— J. Chem. Phys., 1965, **43**, 12, 4449.
202. Krikorian O. H. Lawrence Radiation Laboratory Rept. UCRL—6785, 1962.
203. Kohl F. J., Stearns C. A.— J. Chem. Phys., 1970, **52**, 12, 6310.
204. Старостина Т. С., Сидоров Л. Н., Акишин П. А., Карасев Н. М.— Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1967, **3**, 727.
205. Stearns C. A., Kohl F. J. — High Temper. Sci., 1970, **2**, 3, 274.
206. Fujishiro S., Gokcen N. A.— J. Phys. Chem., 1961, **65**, 1, 161.
207. U. S. National Bureau of Standards, Report 6645, Table 2—38, 1960.
208. Wolff E. G., Alcock C. B.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1962, **61**, 10, 667.
209. Vidale G. L. Technical Information Series R61SD147, Space Sciences Laboratory, General Electric Co., King of Prussia, Pensylvania, 1961, цитировано по [7].
210. Coffman J. A., Kibler G. M., Lyon T. F., Acchione B. D. WADD—TR—60—646, Part II, Wright Air Develop. Div., Wright-Patterson A. F. B., Ohio (Work done at General Electric Co., Cincinnati, Ohio), 1963, цитировано по [7].
211. Фесенко В. В., Болгар А. С.— Порошковая металлургия, 1963, **3**, **17**.

212. Самсонов Г. В. Информационное письмо ИМСС АН УССР, № 111, 1958.
213. Фесенко В. В., Болгар А. С.— ТВТ, 1969, 7, 244.
214. Никольская Т. А. Автореф. канд. дис. ГИПХ, 1970.
215. Торшина В. В., Смолина Г. Н., Добычин С. Л., Аварбэ Р. Г., Вильк Ю. Н.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», К., 1970, 197.
216. Pollock B. D.— J. Phys. Chem., 1961, 77,5, 731—735.
217. Mc Claine L. D. ASD—TDR—62—204, Part III, Air Force Systems Command, Aeronautical Systems Div., Wright — Patterson A. F. B., Ohio, 1964, цитировано по [7].
218. Карнаухова Н. М.— ЖТФ, 1964, 34, 1906.
219. Фесенко В. В., Болгар А. С., Шулишова О. И.— В кн.: Приборы для исследования физико-механических свойств и структуры материалов, № 32—63—206/3. ГОСИНТИ, М., 1963.
220. Fesenko V. V., Bolgar A. S., Gordienko S. P.— Rev. Haut. Temp. et Refract., 1966, 3, 261.
221. Кульварская Б. С.— Атомная энергия, 1966, 21, 368.
222. Власов В. К., Голубцов И. В.—Электротермия. «Энергия», М., 1969.
223. Власов В. К. Автор. канд. дис. МГУ , М., 1970.
224. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г., Вильк Ю. Н.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», К., 1970, 193.
225. Хорпяков О. Т. Падерно Ю. Б., Дзегановский В. П. Эталонные рентгенограммы тугоплавких соединений. Изд-во АН УССР, К., 1961.
226. Deadmore D. L.— J. Amer. Cer. Soc., 1965, 48, 7, 357.
227. Hansler R. L.— J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 881.
228. Drowart J., Pattoret A., Smoes S.— Proc. Brit. Cer. Soc., 1967, 8, 67.
229. Koh! F. J., Stearns C. A.— J. Phys. Chem., 1970, 74, 13, 2714.
230. Fujishiro S.— Trans. Japan Inst. of Metals, 1962, 1, 125.
231. King E. G.— J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 316.
232. Edwards J. W., Johnston H. L., Blackburn P. E.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4727.
233. Storms E. K., McNeal R. J.— Phys. Chem., 1962, 66, 1401.
234. Fries R. J.— J. Chem. Phys., 1962, 37, 2, 320.
235. Kempter C. P., Nadler M. R.— J. Chem. Phys., 1960, 32, 3, 1477.
236. Storms E. K., Krikorian N. H.— J. Phys. Chem., 1960, 64, 1471.
237. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J.— J. Chem. Phys., 1960, 33, 1873.
238. Голубцов И. В., Власов В. К.— В кн.: Электротермия. «Энергия», М., 1966.
239. Власов В. К., Голубцов И. В.— ЖФХ, 1968, 42, 620.
240. Никольская Т. А., Вильк Ю. В., Аварбэ Р. Г.— Теплофизика высоких температур, 1968, 6, 169.
241. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г., Вильк Ю. Н.— Теплофизика высоких температур, 1970, 8. 77.
242. Hoch M., Backburn P, E. Dingledy D. P., Johnston H. L.— J. Phys. Chem., 1955, 59, 97.
243. Kibler G., Lyon I. F., Vidale G., Linevsky M. S. WADD—TR—60—646, July 1960, цитировано по [234].
244. Eckstein B. H., Forman R.— J. Appl. Phys., 1962, 33, 82.
245. Bowman A. L.— J. Phys. Chem., 1961, 65, 1596.
246. Никольская Т. А., Аварбэ Р. Г.— Теплофизика высоких температур, 1969, 7, 1095.
247. Lyon T. F.— In.: Proc. Intern. Symp., Condensation and Evaporation Solids, Dayton, Ohio, 1962, цитировано по [7].
248. Doan A. S. NASA TN X — 52216, 1966, цитировано по [229].
249. Болгар А. С., Фесенко В. В., Гордиенко С. П.— Порошковая металлургия, 1966, 2, 100.

250. Fujishiro S., Gokcen N. A.— Trans Met. Soc. AIME, 1961, 221, 2, 275.
251. Винтайкин Е. З.— ФММ, 1963, 16, 144.
252. Fries R. J.— J. Chem. Phys., 1963, 46, 4463.
253. Andrews M. R.— J. Phys. Chem., 1923, 27, 270.
254. Andrews M. R., Dushman S.— J. Franklin Inst., 1921, 192, 545.
255. Mc Cabe C. L., Hudson R. G.— J. of Metals, 1957, 9, IA, 17.
256. Mc Intyre N. S., Vander Anwera-Mathiew A. V., Drowart J. — Trans. Far. Soc., 1968, 64, part. 11, 551, 3006—3010.
257. Hasapis H. A., Melveger A. J., Panish M. B., Reif L., Rosen C. L.— R. A. D. SR—16—61—1 Contract AF 33 (616), 6840, 1961.
258. Vander Anwera-Mathiew A. V., Drowart J.— Chem. Phys. Letters, 1967, 311.
259. Jackson D. D., Bedford R. G., Barton G. W.— Univ. Calif. Radiation Lab. Rept. UCRL—7362—T, 1963, цитировано по [261].
260. Filby E. E., Ames L. L.— High Temp. Sci., 1971, 3. 1, 41.
261. Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, 30, 2, 499.
262. Balducci G., Capalbi A., De Maria G., Guido M.— J. Chem. Phys., 1969, 50, 1969.
263. Stearns C. A., Kohl F. J.— J. Chem. Phys., 1971, 54, 12, 5180.
264. Ackermann R. J., Gilles P. W., Thorn R. J.— J. Chem. Phys., 1956, 25, 1089.
265. Balducci G., Capalbi A., De Maria G., Guido M.— J. Chem. Phys., 1965, 43, 6, 2136.
266. Winchell P., Baldwin N. L.— J. Phys. Chem., 1967, 71, 13, 4476.
267. Gingerich K. A.— J. Chem. Phys., 1969, 50, 5, 2255.
268. De Maria G., Balducci G., Capalbi A., Guido M.— Proc. Brit. Ceram. Soc., 1966, 8, 127.
269. Balducci G., Capalbi A., De Maria G., Guido M.— J. Chem. Phys., 1968, 48, 11, 5275.
270. Herschbach D. R., Laure V. W.— J. Chem. Phys., 1961, 35, 458.
271. Feber C., Herrick C. C. Los Alamos Sci. Lab. Rept. LA—3184, 1965.
272. Avery D. F., Cuthbert J., Silk C.— Brit. J. Appl. Phys., 1967, 18, 8, 1133.
273. Cuthbert J., Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W.— Proc. Brit. Cer. Soc., 1967, 8, 155.
274. Pilato P. A., Eick H. A.— In: 152-nd National Meeting of the Amer. Chem. Soc., N. Y., Sept. 1966.
275. Faircloth R. L., Flowers R. H.—U. K. A. E. A., Rept. № AERE—R. 5191, 1966, цитировано по [272].
276. Stout N. D., Hoenig C. L., Nordine P. C.— J. Amer. Cer. Soc., 1969, 52, 3, 145.
277. Hoenig C. L., Stout N. D., Nordine P. C.— J. Am. Cer. Soc., 1967, 50, 8, 385.
278. Seiver R. L., Eick H. A.— Nucl. Sci. Abstr., 1970, 24, 10, 19494.
279. Gebelt R. E., Eick H. A.— J. Chem. Phys., 1966, 44, 2872.
280. Kelley K. K., King E. G.— U. S. Bur. of Mines Bull., 1961, 529.
281. Jackson D. D., Barton G. W., Krikorian O. H., Newbury R. S.— In: Thermodynamic Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 529.
282. Filby E. E., Ames L. L.— J. Phys. Chem., 1971, 75, 6, 548.
283. Haschke J. M., Eick M. A.— J. Phys. Chem., 1968, 72, 5, 1697.
284. Balducci G., Capalbi A., De Maria G., Guido M.— J. Chem. Phys., 1969, 51, 7, 2871.
285. Wakefield G. F., Daane A. H., Spedding F.A. — In.: Proc. 4-th Conf. Rare Earth Res., Phoenix, Ariz., 1964 (1965), цитировано по [261].
286. Balducci G., De Maria G., Guido M.— J. Chem. Phys., 1969, 51, 7, 2876.
287. Hasche J. M., Eick H. A.— High Temper. Sci., 1970, 2, 4, 376.

288. Haschke J. M., Eick H. A.— J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1526.
289. Jackson D. D., Barton G. W., Krikorian O. H., Newbury R. S.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 1516.
290. Darnell A. J., McCollum W. A., Milne T. A.— J. Phys. Chem., 1960, 64, 341.
291. Lonsdale H. K., Graves J. N.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 601.
292. Lofgren N. L., Krikorian O. H.—In: Carbides in Nuclear Energy. Vol. I. Physical and Chemical Properties Phase Diagrams. Ed. Russel. Macmillan, New York, 1964.
293. Schick H. L., Anthrop D. F., Dreikorn R. E., Feber R. C., Hanst P. L., Panish M. B., Ward C. H. RAD—SR—62—251, 1962, цитировано по [289].
294. Lofgren N. L., Krikorian O. H. Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, Calif., Rept. UCRL—7448, 1963.
295. Studier M. N., Sloth E. N., More L. E.— J. Phys. Chem., 1962, 66, 133.
296. Eick H., Rauh E. G., Thorn R. G.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 549.
297. Alcock C. B. et al.— In: Carbides in Nuclear Energy, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, 330, цитировано по [299].
298. Alcock C. B. et al. — In: Compouds of Interest in Nuclear Thechnology, Ed. Waber J. T. et al., AIMME, 1964, 257, цитировано по [299].
299. Котельников Р. Б. и др. Высокотемпературное ядерное топливо. Атомиздат, М., 1969.
300. Norman J. H., Winchell P.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 12, 3802.
301. Fujishiro S.— J. Atom. Energ. Soc. Japan, 1961, 3, 912.
302. Storms E. K.— In: Thermodynamics, Proceeding of Symposium, Vienna 1965, vol. 1, IAEA, Vienna, 1966, 309.
303. Leitnaker J. M., Witteman W. G.— J. Chem. Phys., 1962, 36, 6, 1445.
304. Alcock C. B., Grieveson P.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 563.
305. Alexander C. A. et al. — In: Carbides in Nuclear Energy, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1969, 192.
306. Ivanov V. E. et al.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 735.
307. Taylor K. M. et al.— In: Garbides in Nuclear Energy, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, 668.
308. Farr J D., Bowman M. G.— In: Carbides in Nuclear Energy, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, 184.
309. De Grescente M. A., Miller A. D.— In: Carbides in Nuchear Energy, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, 342.
310. Krupka M. C., Bowman M. G.— In: Carbides in Nuclear Materials, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, 184.
311. Chromonogkin V. V., Andzievskiy R. A.— In: Thermodynamics, Proceeding of Symposium, Vienna, 1965, Vol. 1, IAEA, Vienna, 1966, 359.
312. Anselin G., Poitreaw J.— Repport CEA—R2961, 1966.
313. Vozzella P. A. et al. — PWAC — 378, 1963, цитировано по [314].
314. Vozzella P. A., Miller A. D., De Crescente M. A.— J. Chem. Phys., 1968, 49, 2, 876.
315. Thorn R. J., Winslow G. H.— J. Chem. Phys., 1957, 26, 186.
316. Olson W. M., Mulford R. N. R.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials., Report S. M., 98/40, Vienna, 1967, 467.
317. Mulford R. N. R., Ford J., Hoffman J.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 525.
318. Palfreyman M., Potter P. E.—In: Carbides in Nuclear Energy, Ed. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, 336.
319. Marcon J. P.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, 32, 2581.
320. Harris P., Phillips B., Rand M. H., Tetenbaum M.— Report interne AERE, 1968, цитировано по [319].
321. Ward J.— Rapport LADC 8786, 1967, цитировано по [319].
322. Bichowsky F. R., Rossini F. D.— The Thermochemistry of the Chemical Substances. Reinhold Publ. Cor., N. Y., 1936.
323. Guntz A.— Compt. rend., 1898, 124, 1866, цитировано по [322].
324. De Forcrand — Compt rend., 1895, 120, 1215, цитировано по [322].
325. Matignon — Compt rend., 1897, 124, 1026, цитировано по [322].
326. Guntz A., Bassett H.— C. R. helb. Séances Acad. Sci., 1905, 140, 863.
327. Ruff O., Josephy B.— Z. anorg. allg. Chem., 1926, 153, 17.
328. Aall C. H. Contribution à l'étude du carbure de calcium industriel, 1940, 91.
329. Geiseler G., Büchner W.— Anorg. allgem. Chem., 1966, 343, 5/6, 286—293.
330. Kameyama N., Inoue Y.— J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1942, 45, 656.
331. Atkins B. R., Kramers W. J., Pirani M., Weil H. G.— Coal Res., 1946, 68, December.
332. Holden R. B., Speiser R., Johnston H. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3897.
333. Муратов Ф. Ш., Новоселова А. В.— ДАН СССР, 1962, 143, 3, 599.
334. Смирнов М. В., Чукреев Н. Я.— ЖНХ, 1958, 3, 2445.
335. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шехов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., 1960.
336. Irmaun F.— Helv. Chim. acta, 1948, 31, 1584, 2263.
337. Blachnik R. O. G., Gross P., Hayman C.— Trans. Far. Soc., 1970, 569, part 5, 1058.
338. Smith D., Dworkin A. S., Van Artsdalen E. R.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 9, 2654.
339. Domalski E. S., Armstrong G. T.— Phys. and Chem., 1967, A72, 2, 133.
340. Prosen E. J., Johnson W. H., Pergiel F. Y.— J. Res. NBS, 1959, 62, 43.
341. Domalski E. S., Armstrong G. T.— J. Phys. and Chem., 1967, 71A, 2, 105.
342 Domalski E. S., Armstrong G. T.— J. Phys. and Chem., 1967, 71A, 3, 195.
343. Марковский Л. Я., Оршанский Д. Л., Прянишников В. П. Химическая электротермия. Госхимиздат, 1952, 209.
344. Гаев И. С. Металлографический атлас железных сплавов. Металлургиздат, Л.— М., 1941.
345. O'Hare P. A. G., Settle J. L., Hubbard W. N.— Trans. Far. Soc., 1966, 62, 558.
346. Meichsner A., Roth W. A.— Z. Electrochem., 1934, 40, 19.
347. Roth W. A.— Z. Electrochem., 1942, 48, 267.
348. Berthelot M.— Ann. Chem. Phys., 1901, 22, 464.
349. Wöhler L., Hofer K.— Z. anorg. allgem. Chem., 1933, 213, 249.
350. Kameyama N., Yoshida F.— Denki Kagaku, 1944, 12, 171.
351. King R. S., Armstrong F.— J. Research NBS, Phys. and Chem., 1964, 68A, 6, 661.
352. Mah A. D.— U. S. Bur. Min. Rept. Invest., 6415, 1964.
353. Mah A. D.— J. Phys. Chem., 1957, 61, 1572.
354. Campbell C. S.— Met. Soc. Conf., 1962, 7, 412.
355. Mixter M. G.— Amer. J. Sci. A., 1907, 24, 130.
356. Ruff O., Grieger P.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1933, 211, 145.
357. Humphrey G. L., King E. G.— J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2941.
358. Good W. D., Lacine J. L., De Prater B. L., Mc Cullough J. P.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 3, 579.
359. Wartenberg H. V., Schutte R.— Z. anorg. allgem. Chem., 1933, 211, 222.
360. Chipman J., Fulton J. C., Gokcen N., Gaskery C. R.— Acta Met., 1954, 2, 439.
361. Kirkwood D. H., Chipman J.— J. Phys. Chem., 1961, 65, 1082.

362. D'Entremont J. C., Chipman J.— J. Phys. Chem., 1963, 67, 3, 499.
363. Rein R. H., Chipman J.— J. Phys. Chem., 1963, 67, 3, 839.
364. Brunner R.— Z. Electrochem., 1932, 38, 55.
365. Kay D. A. R., Taylor J.— Trans. Far. Soc., 1960, 56, 9, 1372.
366. Smiltens J.— J. Phys. Chem., 1960, 64, 368.
367. Humphrey G. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2261.
368. Rossini F. D., Cowie P. A., Ellison F. O., Brown C. C. Properties of titanium compounds and related substances (with an Appendix by M. C. Argem). ONR Report ACR — 17, Washington, Oct., 1956, цитировано по [370].
369. Kelley K. K., Mah A. D. Bur. Mines Rept. Investig, № 5490. Wash., 1959.
370. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. «Химия», М., 1968.
371. Lowell C. E., Williams W. S.— Rev. Sci. Instr., 1961, 34, 10, 1120—1123.
372. Морозова М. П., Хрипун М. К., Ария С. М.— ЖОХ, 1962, 32, 7, 2072—2076.
373. Морозова М. П., Ария С. М., Вольф Э.— Вестник ЛГУ, 1956, 22.
374. Термические константы неорганических веществ, под ред. Брицке Э. В. и Капустинского А. Ф. Изд-во АН СССР, М., 1941.
375. Mah A. D.— U. S. Bur. Mines Report. Investig. 6518, Washington, 1964.
376. Humphrey G. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2806.
377. Coughlin J. P.— U. S. Bur. Mines Bull., 542, 1954.
378. Волкова Н. М., Гельд П. В.— Изв. вузов, цветная металлургия, 1963, 5, 89.
379. Волкова Н. М., Гельд П. В.— Изв. вузов, цветная металлургия, 1965, 3, 77.
380. Волкова Н. М., Гельд П. В.— В кн.: Физико-химические исследования соединений редких тугоплавких металлов. Труды ИХУФ АН СССР, № 9, Свердловск, 1966.
381. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, 1. Металлургиздат, М., 1962.
382. Mah A. D. Bur. Mines Report Investig. 6177, Pittsburg, Pa., 1963.
383. Worrell W. L., Chipman J.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 4, 860.
384. Slade R. E., Higson G. I.—J. Chem. Soc., 1919, 115, 205, цитировано по [7].
385. Самсонов Г. В.— Укр. хим. журн., 1956, 23, 287.
386. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— ДАН СССР, 1960, 133, 132.
387. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— ФММ, 1961, 11, 545.
388. Гуревич М. А.— ЖНХ, 1963, 8, 2645.
389. Humphrey G. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 978.
390. Самсонов Г. В.— ЖФХ, 1956, 30, 2057.
391. Ормонт Б. Ф.— ЖФХ, 1959, 33, 1455.
392. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф.— ЖФХ, 1956, 30, 1327.
393. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф.— ДАН СССР, 1955, 100, 1, 127.
394. Mc Kenna P. M.— Ind. Eng. Chem., 1963, 28, 767.
395. Huber E. J., Head E. L., Holley C. E., Bowman A. L.—J. Phys. Chem., 1963, 67, 793.
396. Корнилов А. Н., Леонидов В. Я., Скуратов С. М.— ДАН СССР, 1962, 144, 355.
397. Mah A. D.— U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 6663, 1965.
398. Mah A. D.— U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 7217, 1969.
399. Hausler O.— Z. anorg. Allgem. Chem., 1926, 154, 353.
400. Gleiser M.— J. Phys. Chem., 1965, 69, 1771.
401. McCabe C. L. et al. — Trans. AIME, 1958, 212, 102.
402. Mah A. D.— U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 6337, 1963.
403. Browning L. C., Emmett P. H.— J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4773.

404. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— Изв. АН СССР, металлургия и топливо, 1962, 6, 103.
405. Gleiser M., Chipman J.— J. Phys. Chem., 1962, 66, 1539.
406. McGraw L. D., et al. — J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 329.
407. Huff G. et al. — J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3380.
408. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— Изв. АН СССР, металлургия и горное дело, 1963, 1, 91.
409. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— Изв. АН СССР, металлургия и горное дело, 1964, 2, 180.
410. Еременко В. Н., Лукашенко Г., Полоцкая Р. И.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», К., 1970, 204.
411. Gokcen N. A., Fujishiro S.— Trans. Met. Soc. AIME, 1963, 227, 2, 542.
412. Bulter J. E., Mc Cabe C. L., Paxton H. W.— Trans. Met. AIME, 1961, 221, 3, 479.
413. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов, 8. Металлургиздат, М., 1964, 281.
414. Алексеев В. И., Шварцман Л. А.— ДАН СССР, 1961, 141, 2, 346.
415. Weibke F., Kubaschewski O. Thermochemie der Legierunsen. Springer, B., 1943.
416. Browning L. C., DeWitt T. W., Emmett P. H.— J. Am. Chem. Soc., 1950, 2, 4211.
417. Darken L. S., Gurry R. W.— J. of Metals, 1951, 3, 1015.
418. Becker M. L.— J. Iron Stell Inst., 1930, 1, 337.
419. Bramlely A., Lord H. D.— J. Chem. Soc., 1932, 1641.
420. Roth W. A.— J. and. Chem., 1929, 42, 981.
421. Richardson F. D.— J. Iron Stell Inst., 1953, 75, 1, 33.
422. Browing L. C., Emett P. H.— J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1680.
423. Habermann C. E., Daane A. H.— J. Chem. Phys., 1964, 41, 2818.
424. Spedding F. H., Hanak J. J., Daane A. H.— Trans. Met. Soc. AIME, 1958, 212, 379.
425. Huber E. J., Holley C. E., Krikorian N. H.— J. Chem. and Eng. Data, 1968, 13, 2, 253.
426. Lorenzelli R., Dieuleveult I., Melamed J.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, 30, 10, 3297.
427. Huber E. J., Holley C. E., Meierkord E. H.— J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3406.
428. Aronson S., Sadofsky J.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, 27, 1769.
429. Satow T.— J. Nucl. Mater., 1967, 21, 249.
430. Potter P. E.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, 31, 1821.
431. Prescott C. H., Hincke W. B.— J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 2744.
432. Hollahan J. R., Gregory N. W.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 8, 2346.
433. Egan J. J.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 4, 978.
434. Farr J. D. et al. — J. Phys. Chem., 1959, 63, 9, 1455.
435. Droege J. W. et al. Battelle Memorial Institute Report. BMI—1313, Columbus Ohio, 1959, цитировано по [443].
436. Huber E. J. et al.— J. Phys. Chem., 1963, 67, 8, 1730.
437. Storms E. K., Huber E. J.— J. Nucl. Mater., 1967, 23, 19.
438. Totenbaum M., Hunt P. D.— J. Nucl. Mater., 1971, 40, 104.
439. Robinson W. C., Chiotti P. IS—1061. Iowa State University. Ames, Iowa, TID — 4500. Technical Information Div., U. S. A. E. C., 1964, цитировано по [7].
440. Robinson W. C., Chiotti P.— J. Less — Common Metals, 1966, 10, 190.
441. Piazza J. R., Sinnott M. J.— J. Chem. Eng. Data, 1962, 7, 451.
442. Drowart J., Pattoret A., Smoes S.— J. Chem. Phys., 1965, 42, 2629.
443. Huber E. J., Holley C. E.— In. Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962, 581.
444. Behe W. K., Egan J. J.— J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 376.
445. Huber E. J., Holley C. E., Wittkman — J. Chem. Thermodynamics, 1969, 1, 6, 579.

446. Leitnaker J. M., Godfrey T. G.— J. Chem. and Eng. Data, 1966, 4, 3, 392.
447. Вонсовский С. В. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. ИЛ, М., 1963.
448. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М., 1963.
449. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, М., 1962.
450. Глесстон С. Теоретическая химия. ИЛ, М., 1950.
451. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. «Наукова думка», К., 1971.
452. Николаев Л. А., Тулупов В. А. Физическая химия. «Высшая школа», М., 1967.
453. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. Физика твердого тела. «Высшая школа», М., 1971.
454. Hagg G.— Z. Phys. Chem., 1931, **B12**, 33.
455. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. «Металлургия», М., 1963.
456. Бернал Д. Металлофизика, ГТТИ, М., 1933.
457. Паулинг Л. Природа химической связи. ИЛ, М.— Л., 1947.
458. Hume-Rothery W.— Adv. Phys., 1954, **3**, 148.
459. Rundle R.— Acta Cryst., 1948, **1**, 180.
460. Кребс Г. Полупроводниковые вещества. ИЛ, М., 1960.
461. Bilz H.— Z. Phys., 1958, **153**, 33.
462. Lye R., Logothetis E.— Phys. Rev., 1966, **147**, 622.
463. Ern V., Switendick A.— Phys. Rev., 1965, **137**, 1927.
464. Lallement R., Costa P., Pascard R.— J. Phys. Chem. Solid., 1965, **26**, 1255.
465. Ганенко В. Е.— В кн.: Физика твердого тела и термодинамика. «Наука», Новосибирск, 1971.
466. Вайнштейн Э. Е., Старый И. Б., Жураковский Е. А.— ДАН СССР, 1958, **122**, 365.
467. Жураковский Е. А.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», К., 1970.
468. Ramquist L.— J. Anall., 1969, 153.
469. Корсунский М. И., Генкин Я. И., Лифшиц В. Г.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», К., 1970.
470. Жураковский Е. А., Дзегановский В. П., Бондаренко Т. Н.— В кн.: Тугоплавкие карбиды. «Наукова думка», К., 1970.
471. Голикова О. А., Августинник А. И., Климашин Г. М., Козловский Л. В.— ФТТ, 1965, **7**, 2860.
472. Самсонов Г. В., Ковенский И. И.— ФММ, 1963, **16**, 904.
473. Tsuchida T., Nacamura Y. et al.— J. Phys. Soc., Japan, 1961, 16, 2453.
474. Лященко А. Б. Автореф. канд. дис. ИПМ АН УССР, К., 1962.
475. Гельд П. В., Цхай В. А.— ЖФХ, 1965, **39**, 1150.
476. Самсонов Г. В., Кучма А. Я., Тимофеева И. И.— Порошковая металлургия, 1970, 9.
477. Гельд П. В., Любимов В. Д.— Изв. АН СССР, ОТН, 1961, **6**, 119.
478. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. «Мир», М., 1964.
479. Корсунский М. И., Генкин Я. Е.— ДАН СССР, 1962, **142**, 1276.
480. Корсунский М. И., Генкин Я. Е.— В кн.: Природа металлических фаз и характер химической связи в них. Изд-во ИМЕТ им. А. А. Байкова, М., 1965, 148.
481. Кац Ж., Сиборг Г. Химия актиноидов. ИЛ, М., 1960.
482. Коттон Ф., Уилкинсон А. Ж. Современная неорганическая химия. «Мир», М., 1969.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

От авторов 4

Глава I. Общие термодинамические закономерности 7

Термодинамические свойства веществ 7
Основные закономерности процессов испарения 13
Равновесие в системе твердое тело — пар 13
Определение давления пара по скорости испарения 16

Глава II. Экспериментальные методы исследования термодинамических свойств карбидов 21

Измерение давления пара над карбидами 22
Установки для измерения давления пара над карбидами 25
Масс-спектрометрический метод определения состава и давления пара тугоплавких соединений 32
Исследование энтальпии и теплоемкости карбидов 35
Метод адиабатического калориметра 36
Метод смешения 40
Определеиие энтальпии образования карбидов 51

Глава III. Энтальпия и теплоемкость карбидов 59

Система Ca — C (59). Система Be — C (59). Система B — C (60). Система Al — C (63). Система Si — C (63). Система Ti — C (65). Система Zr — C (72). Система Hf — C (79). Система V — C (81). Система Nb — C (86). Система Ta — C (92). Система Cr — C (94). Система Mo — C (99). Система W — C (99). Система Fe — C (100). Система Th—C (101). Система U — C (102). Система Pu — C (108).

Глава IV. Давление пара и теплоты диссоциации карбидов 109

Система Na — C (109). Система Ca — C (109). Система Sr—C (110). Система Ba—C (112). Система Be — C (115). Система B — C (116). Система Al — C (119). Система Ga —C(122). Система Si — C (122). Система Ge — C (127). Система Sc — C (129). Система Y— C(130). Система Ti — C (132). Система Zr — C (138). Система Hf — C (146). Система V—C(150). Система Nb — C (152). Система Ta — C (158). Система Cr —C (163). Система Mo—C(168). Система W — C (170). Система Mn — C (171). Система Ru—C(172). Система Ir —C(172). Система La — C (173). Система Ce — C (176). Система Pr — C (178). Система Nd —C(178). Система Sm — C (181). Система Eu — C (182). Система Gd — C (183). Система Tb—C(185). Система Dy — C (185). Система Ho —C (186). СистемаEr—C (187).Система Tm—C(187).Система Yb — C (188). Система Th —C (189). Система Pa—C (191). Система U—C (192). Система Pu — C (201).

Глава V. Теплоты образования карбидов 205

Система Li — C (205). Система Na — C (205). Система Ca —C (205). Система Sr—C (206). Система Ba — C (206). Система Be — C (207). Система Mg —C (208). Система B—C (208). Система Al — C (209). Система Si — C (211). Система Y —C (213). Система Ti—C (214). Система Zr — C (215). Система Hf — C (215). Система V — C (216). Система Nb—C (218). Система Ta — C (220). Система Cr — C (222). Система Mo—C (223). Система W—C(223). Система Mn — C (224). Система Fe — C (225). Система Co — C (225). Система Ni — C (225). Система La — C (226). Система Ce— C (226). Система Nd—C (226). Система Sm — C (226). Система Eu —C (227). Система Gb—C (227). Система Dy —C (227). Система Ho—C (227). Система Er — C (227). Система Tm—C (227). Система Th—C (227). Система U—C (229). Система Pu — C (230).

Глава VI. Характер химической связи и термодинамические свойства карбидов 231

Общие представления 231
Зависимость термодинамических свойств карбидов от природы химической связи 238

Литература 258

Болгар Александр Сергеевич
Турчанин Анатолий Григорьевич
Фесенко Валентин Васильевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ

Печатается по постановлению ученого совета ордена Трудового Красного Знамени Института проблем материаловедения АН УССР

Редакторы *М. Н. Котко, Н. А. Ласкавая*
Оформление художника *В. М. Флакса*
Художественный редактор *В. М. Тепляков*
Технические редакторы *Б. А. Пиковская, Г. Р. Боднер*
Корректор *Г. И. Цыбенко*

Сдано в набор 30.III. 1973 г. Подписано в печать 2.XI. 1973 г. БФ 01720. Зак. № 3-2513. Изд. № 149. Тираж 1250. Бумага № 1, 60×90¹/₁₆. Условно-печ. листов. 17,0. Учетно-изд. листов. 18,12. Цена 2 руб. 5 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, Киев, Довженко, 3 на Харьковской книжной фабрике «Коммунист» республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, Харьков, ул. Энгельса, 11.